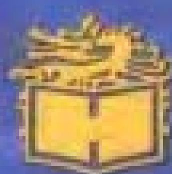


面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

谱学导论

范康年 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

面 向 2 1 世 纪 课 程 教 材

Textbook Series for 21st Century

谱学导论

范康年 主编

陆 靖 屠 波 吴性良 朱万森 王怀明 孙尧俊 等编



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部"高等教育面向21世纪内容和课程体系改革计划"的研究成果，是面向21世纪课程教材和教育部理科化学"九五"规划教材。本书作者将原分散在物理化学、有机化学、无机化学和分析化学中关于谱学的有关内容，按功能横向设置的思路，融基本原理、实验方法、仪器概况和解谱方法于一体编写而成的。全书共有正文7章和附录及插图光盘。一、分子光谱基础；二、红外和拉曼光谱；三、紫外－可见吸收光谱；四、磁共振谱；五、质谱法；六、X射线衍射与荧光光谱；七、电子能谱。

本书可作为化学专业本科生的基础课教材，也可供相关专业的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

谱学导论/范康年主编．—北京：高等教育出版社，2001.7

研究生教材

ISBN 7－04－009739－7

Ⅰ．谱…　Ⅱ．范…　Ⅲ．光谱学—研究生—教材
Ⅳ．0433

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第027286号

谱学导论

范康年　主编

出版发行	高等教育出版社		
社　址	北京市东城区沙滩后街55号	邮政编码	100009
电　话	010－64054588	传　真	010－64014048
网　址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn		
经　销	新华书店北京发行所		
印　刷	北京外文印刷厂		
开　本	787×960　1/16		
印　张	21.5	版　次	2001年7月第1版
字　数	390 000	印　次	2001年7月第1次印刷
插　页	2	定　价	26.90元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有　侵权必究

前　　言

在量子理论的基础上，人们通过理论和实验相结合的方式，逐步建立了许多探测物质微观结构的实验方法，特别是谱学方法。随着计算机科学和电子技术的迅速发展，实现这些谱学方法的仪器更是日新月异，达到了相当高的水平，许多仪器已成为科学研究中的常规测试工具。

随着谱学方法及仪器的发展和普及，近 20 年来许多谱学内容，特别是分子光谱（如紫外－可见光谱、红外光谱和拉曼光谱）、核磁共振、质谱等实验方法在大学基础课教材中都得到了反映。例如，物理化学教材中引入了介绍这些实验方法的原理及理论基础；无机化学和有机化学教材讲授了这些方法在测定无机物和有机物分子结构中的具体应用，特别是有机化学中专门有关于波谱解析的章节；而在分析化学中更是把介绍这些方法和测试技术作为仪器分析的发展新方向。以上情况说明了大学基础课程能及时反映当代科学技术发展的新成就，这是非常可喜的现象。但是从另一方面看，各门基础课都介绍谱学相关内容，虽然各有侧重点，可为了使学生能学懂，须从基本原理、实验技术讲起，直至具体应用，重复讲授现象就比较严重，使教学课时大量增加。同时由于受到课时限制，每门课又无法将它讲透，因此就出现了新的矛盾。

随着教育改革的深入，教学内容和课程结构的改革也得到了充分的重视。教育部化学教学指导委员会十分重视以上问题，在多次全体会议中进行了讨论，特别是在教育部立项的“03－8 化学类课程结构和教学体系改革”项目中把这个问题列为专门课题进行研究。经过多次研讨逐步形成了一种共识，即从多门单独课程中把关于微观结构测定的内容抽出来，形成一门比较系统的适合化学类本科学生学习的基础课，用以介绍微观结构测定的实验原理、方法和应用。复旦大学化学系领导十分重视这一项教学内容和课程结构的改革，从 1996 年起就组织有关教师进行探索，经过 5 年来的教学实践逐步形成了目前的课程结构和内容。由于本书所介绍的微观结构测定方法中谱学方法占有相当大的比重，而所介绍的内容深度也只能满足大学本科学生对这些方法的基本了解，所以定名为《谱学导论》。

本书的基本内容是遵照教育部下发的“化学专业本科基本培养规格和基本教学要求”以及“化学专业及应用化学专业化学教学基本内容”两个文件的精神，将原来分散于物理化学、仪器分析、有机化学和无机化学体系中关于微观结构测定的原理、实验方法和具体应用的内容融合起来，建立起的一个新体系。这个体

系内容上包括分子光谱(如紫外－可见光谱、红外光谱和拉曼光谱)、磁共振谱、质谱、X射线衍射和表面能谱等测定分子结构、晶体结构以及表面结构的方法，同时系统地讲授它们的基本原理、实验方法及应用，使学生在学后能对科学研究和生产实际中常用的微观结构测定方法有一个较全面了解。随着计算机科学和电子技术飞速发展，这些结构测试方法也越来越先进和系统，每种方法都可成为一门系统的课程，要在基础课中讲透所有方法是不可能的。本课程的宗旨是引导学生入门，使学生知道各种结构测试方法的基本原理和如何应用，特别要了解它们的应用范围。这样在今后的科学研究、生产实际中遇到有关微观结构测试的问题时，就能开拓思路，提高研究水平和工作效率。

由于本课程涉及的知识面广，我们认为，在课堂教学中不能面面俱到、过细过宽，重要的是使学生能理解方法的基本原理和学会实际应用。学生可通过对每章后所附的大量习题的练习，提高自学能力、分析问题能力和解决实际问题的能力。本课程实验性较强，最好在后续实验课(如各校开始开设的综合实验)中能接触到具体实验和仪器，这样更有利于巩固所学知识。

本书所介绍的各种结构测定方法有许多是相互联系和相互配合的，特别是分子结构测定要涉及到红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱等方法，原讲义中在讲完质谱后配有以同学讨论和自行练习为主的波谱综合分析内容。由于这部分内容主要是课堂练习和习题，和其他章节并不协调，所以在成书时尝试将它放在附录中，可便于讲课教师灵活使用。

近五年的教学实践证明我们这一改革的直接效果是精简了学时，减少了重复。本课程的讲授时数为54学时(3个学分)。由于本课程的开设，我系普通化学、分析化学(包括仪器分析)、有机化学和物理化学各自都减少了20学时左右(即1个学分)，而学生对本课程内容的学习也更系统，更有兴趣。由于本课程涉及到大量的图谱和实验原理，近两年来我们在讲授中配以多媒体教学，这样可取得更佳的教学效果。

本书在编写过程中，尽量注意其易读性，以便学生课后自学。同时本书在各章后，推荐了一些课外参考阅读材料，大部分取自易于获得的著作和期刊，藉以开拓学生的知识面，并加深对教学内容的理解。本书所用物理量和单位均采用国际单位制(SI)。

本书由范康年主编并审定全稿，主要执笔者有：陆靖(第一章)，屠波(第二章和附录一)，朱万森(第二章部分和第三章)，孙尧俊(第四章核磁共振部分)，吴性良(第五章)，范康年(第六章和第七章部分)和王怀明(第七章)。陈士明和陆亚蒙分别为本书和原讲义的电子顺磁共振一节提供初稿，编者在此深表感谢。

本书包含大量插图和谱图，其中许多化合物的红外光谱和核磁共振图谱主要取自SDBS网站的数据库(http://riodb.aist.go.jp/SDBS)，网上没有的部分

全由复旦大学化学系核磁共振实验室、X射线衍射实验室及综合实验室提供测试和相应图谱，编者在此表示感谢。

在本书编写过程中，高等教育出版社朱仁编审，南京大学化学学院忻新泉、姚天扬、苏州大学曹阳及山东大学印永嘉等各位教授对本书大纲提出了宝贵的建议，编者对于他们的关心和帮助表示衷心的感谢。还要感谢复旦大学马礼敦、杨芃源、王全瑞、朱元龙、翁林红和徐建华等教授、专家对本书原稿部分章节的审阅以及对编写所提供的宝贵资料和建议。

复旦大学化学系李振华、王云、唐海榕、罗成和李艳茶为本书初稿打字，金幼铭绘图，作者对他们的辛勤劳动深致谢意。

在本书编写过程中，参考了国内外出版的一些相关教材和著作，并从中得到了许多启发和收益。

本书的编写是教学改革的一种尝试，整个讲述体系、材料取舍、内容深浅等方面都带有探索性，尽管我们做了一些努力，限于作者水平和时间紧迫，书中错漏和不当之处恐难避免，祈盼读者指正，以便再版时更正。

编者

2001.3.18于复旦园

责任编辑 秦凤英
封面设计 张　楠
责任绘图 朱　静
版式设计 周顺银
责任校对 王　雨
责任印制 陈伟光

目　　录

第一章　分子光谱基础

很早人们就知道,物质的特殊颜色可以用于测定物质的含量,这就是比色分析法的基础。在量子力学诞生以后,人们对于光和物质之间相互作用的认识有了本质的飞跃,光谱技术不仅在定性定量分析上得到了很大发展,同时也演变成了人们了解物质结构信息的主要工具之一。本章主要介绍分子光谱的理论基础。物质对光产生的吸收、发射或散射,其本质是光和物质分子的相互作用,将物质吸收、发射或散射光的强度对频率作图所形成的演变关系,就是分子光谱。根据光辐射的波长范围和作用形式的不同,分子光谱又包括紫外-可见光谱、红外光谱、微波谱、荧光光谱和拉曼光谱等。不同的光谱可提供物质分子内部不同运动的信息,由分子光谱了解物质的结构,这就是学习分子光谱的目的。

§1.1　多原子分子的结构和对称性

量子力学的基本原理告诉我们,只要知道了分子体系的波函数,就可以得到关于分子体系的任何信息。尽管写出一个分子的薛定谔(Schrödinger)方程并不困难,但是能够精确求解的微观体系却为数很少,绝大部分分子体系薛定谔方程的求解都依赖于近似方法。因此,利用分子的某些特殊性质对繁复的量子化学计算过程进行简化,就非常有必要了。其中,分子的对称性是可供利用的最重要的性质之一。下面简单介绍一些分子对称性及其数学表示的最基本知识,有关详细内容可参阅相关的参考书。

1.1.1　对称元素和对称操作

显然,诸如苯、甲烷、氨这样的分子都有对称性,但是怎样定量地描述分子的这种对称性高低呢?首先需要给出一个对分子对称性进行分类和描述的方法。以氨分子为例,它是正三角锥形状,N原子在正三角锥的顶点上,三个H原子位于三角锥基底正三角形的三个顶点上。设想,三个H原子构成的正三角形中心和N原子之间连成一条线,则当整个分子围绕这根线旋转120度后,我们不能分辨这个分子和它在旋转前有什么不同。这种在不改变分子中任何两个原子之间距离的前提下使分子复原的操作称为对称操作。对称操作赖以进行的几何元素称为对称元素。

分子可看成是一个有限图形,所以它的对称元素有旋转轴 C_n、反映面 σ、对

称中心 i 以及象转(旋转反映)轴 S_n 四种。与之相对应的对称操作是旋转 C_n^k、反映 σ、反演 i 以及象转 S_n^k。此外为了数学上自洽的需要,还要加上一个恒等操作 E。这些操作的具体内容是:

(1) 恒等操作 E　维持分子中任何一点都保留在原来位置上不动的操作。

(2) 旋转操作 C_n^k　使分子旋转 $2\pi k/n$ 角度后复原的操作。其中 n 和 k 都是整数,n 称为轴次,$n \geqslant 3$ 的旋转轴被称为高次旋转轴。当分子中含有多于一根旋转轴时,轴次最高的旋转轴为分子的主轴,其他是副轴。

(3) 反映操作 σ　将分子对某一平面进行反映后进入其等价构型,称该平面为分子的镜面,上述操作叫反映。与主轴垂直的镜面以 σ_h 表示,包含主轴的镜面以 σ_v 表示,平分两个相邻副轴的镜面以 σ_d 表示。

(4) 反演操作 i　将对称中心设在坐标原点,把分子中原来位于(x,y,z)的原子移到$(-x,-y,-z)$而使分子复原的操作称为反演。

(5) 象转操作 S_n^k　将分子先旋转 $2\pi k/n$,然后再对垂直于旋转轴的镜面进行反映,使分子进入等价构型的操作。

1.1.2　群和分子点群

对一组元素$\{A,B,C,\cdots\}$的集合,定义一种运算法则。集合中任何两个元素 A 和 B,按照这种法则运算,所得到的结果 $D(D=AB)$满足封闭性、恒等元素、逆元素和结合律,称上述集合构成群(group)。这里所说的封闭性,指的是 D 一定是集合$\{A,B,C,\cdots\}$中的一个元素。恒等元素指集合$\{A,B,C,\cdots\}$中一定存在一个元素 E,它和其他任何元素 A 的运算结果始终满足 $AE=EA=A$。对集合$\{A,B,C,\cdots\}$中的任何一个元素 A,总存在另一个与之对应的元素 A^{-1} $(A^{-1}\in\{A,B,C,\cdots\})$,使得 $AA^{-1}=E$,A^{-1}就是 A 的逆元素。集合中任何三个元素之间的运算满足结合律,即 $A(BC)=(AB)C$。

若定义两个对称操作之间的运算是两个操作的连续作用,容易验证,由分子全部对称操作所组成的集合构成了数学上的群。由于分子是一个有限图形,其所有对称元素都通过分子的质心,所以分子对称操作所构成的群被称为分子点群。按照分子中所包含对称元素的多少,可以将分子划归到一定的点群中。分子点群是对分子对称性高低的定量描述。

常见的分子点群有以下几类:

(1) C_n 群:它只包含一根 C_n 旋转轴;

(2) C_{nh}群:在 C_n 群的基础上再增加一个垂直于 C_n 轴的 σ 反映面;

(3) C_{nv}群:在 C_n 群的基础上,增加 1 个通过 C_n 轴的反映面;根据对称操作的组合规则,一定存在 n 个通过 C_n 轴的反映面;

(4) S_n 群:只包含一根 S_n 轴的点群;

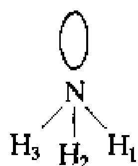
(5) D_n 群：在 C_n 群中加入1根垂直于 C_n 轴的 C_2 轴（C_n 轴是轴次最高旋转轴，被称为主轴），根据对称操作的组合规则，一定存在 n 根垂直于 C_n 轴的 C_2 轴；

(6) D_{nh}群：在 D_n 群的基础上再加一个垂直于主轴的 σ 反映面；

(7) D_{nd}群：在 D_n 群的基础上再加上 n 个 σ_d 面，形成 D_{nd}群；

(8) T_d 群：具有正四面体构型的分子属于 T_d 点群；

(9) O_h 群：正八面体和立方体构型的分子属于 O_h 点群。



以 NH_3 为例，从孤电子对到 N 是一根 C_3 轴，H_1—N—孤电子对、N—H_3—孤电子对和 N—H_2—孤电子对分别构成了三个 σ_v 面，所以它是 C_{3v}点群。

1.1.3 群表示及其性质

在数学上，图形可以用代数方法表示，所以代数方程是图形的数学表示。图形经过对称操作后，其数学表示就演变成另外一个代数方程。面两个代数方程之间可以通过矩阵运算得以转换。所以对称操作可以用代数方法的矩阵 $\boldsymbol{R}$ 来表示。

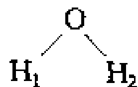
设 $\boldsymbol{X}$ 是另外一个矩阵，则矩阵运算

$$\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{R}\boldsymbol{X} = \boldsymbol{R}' \tag{1.1.1}$$

叫相似变换。对一个分子，如果其所有对称操作的表示矩阵经过相似变换后都具有下列准对角形式

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \tag{1.1.2}$$

称该表示是可约的，其中再不能约化的两个更小的矩阵表示（1个二维和1个一维）称为不可约表示。将可约表示分解为不可约表示的过程叫约化。



但是对称操作矩阵表示的具体形式和对称操作的具体对象有关。为了避免由此带来的复杂性（而且事实上也没有必要去求解具体的矩阵），只需要知道表示的特征标。特征标是对称操作表示矩阵的对角元之和。它的物理含义是，在所指定的对称操作下，操作对象保持不变的成分。以水分子为例，O 原子到两个 H 连线的中点是 C_2 轴，H_1—O—H_2构成了一个 σ_v 面，通过 O 原子到两个 H 连线的中点并垂直于纸平面的是另外一个 σ_v面，所以 H_2O 是 C_{2v}点群。以两个 H—O 键为操作对象（被称为基），经过 C_2 操作后，H_1—O 和 H_2—O 对换，即它们在各自原来的位置上都没

有留下任何痕迹，所以特征标为零。同样对于垂直于纸面的 σ_v 反映操作，H_1—O 和 H_2—O 也是对换位置，所以特征标也是零。而对于纸平面内的 σ'_v 反映，H_1—O和 H_2—O 都保留在各自原来的位置上，所以特征标是 2。综上所述，H_2O 分子以两个 H—O 键为基，在 C_{2v} 点群各对称操作作用下的特征标是：

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
χ_Γ	2	0	0	2

这是一个可约表示。利用特征标表及公式我们可以对该可约表示 Γ 进行约化：

$$a = \frac{1}{g}\sum_R \chi^*_\Gamma(R)\chi_a(R)$$

其中 a 是 Γ 中包含第 a 个不可约表示的数目，g 是群的阶数（群元素的个数），R 是对称操作 $\chi_a(R)$ 是第 a 个不可约表示的特征标。群论的有关书籍上提供了常见点群的特征标表，从中可以查阅到，C_{2v} 点群的特征标表是：

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

这样，Γ 中包含不可约 A_1 的个数是：

$$\frac{1}{4}[2\times1+0\times1+0\times1+2\times1]=1$$

同样，包含 A_2、B_1 和 B_2 的个数分别是 0、0 和 1。于是我们知道可约表示 Γ 是由一个 A_1 和一个 B_2 组成的，写成：

$$\Gamma = A_1 \oplus B_2 \qquad (1.1.3)$$

符号$\oplus$叫直和。

在分子光谱中，经常需要计算诸如 $\int \psi^*_a \mu_x \psi_b \mathrm{d}x$ 形式的跃迁矩阵元的大小。由于这是一个多中心积分，计算通常是非常困难的。但是，在许多情况下，跃迁矩阵元的数值是零。依靠群论，我们往往不必通过计算就直接能对这一点作出判断。具体方法是：设跃迁前后分子的波函数分别是 ψ_a 和 ψ_b，它们分别属于分子点群的不可约表示 Γ_a 和 Γ_b，而偶极矩 μ_x 属于 Γ_μ 不可约表示。则跃迁矩阵

元$\int \psi_a^* \mu_x \psi_b \mathrm{d}x$所属的表示可以写成：

$$\Gamma_a \otimes \Gamma_b \otimes \Gamma_\mu \tag{1.1.4}$$

$\otimes$称为直积。直积的特征标等于单个表示特征标的乘积。直积一般是分子点群的可约表示，可以按照前面所讲的方法进行约化。经过约化后，如果直积中包含了全对称不可约表示，积分$\int \psi_a^* x \psi_b \mathrm{d}\tau$才可能有非零值。例如，对$C_{3v}$点群，特征标表是：

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	(x, y)

若有两个状态$\psi_a \in E$和$\psi_b \in A_2$，且从上表中知$x \in E$，则

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$E \otimes A_2 \otimes E$	4	1	0

对直积进行分解，得到$E \otimes A_2 \otimes E = E \oplus A_1 \oplus A_2$，其中包含了全对称不可约表示$A_1$，所以积分$\int \psi_a^* x \psi_b \mathrm{d}x$可能有非零值。

§1.2 分子内粒子运动和光谱特征

分子的微观运动状态是量子化的，分子光谱中的每一条谱线反映了分子在两个能级之间跃迁的情况。量子力学的原理告诉我们，分子的微观状态可以用波函数来表示，而波函数则可以通过求解薛定谔方程来获得，能级是分子微观状态的能量本征值。如果知道了分子体系的波函数，就可以获得包括能量本征值在内的所有可测物理量。所以，求解分子的薛定谔方程（即设法获得分子的状态波函数），是从理论上了解微观结构和光谱关系的出发点。

1.2.1 核运动和电子运动的分离

包含核和电子的分子总的薛定谔方程是：

$$\hat{H}\,\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \tag{1.2.1}$$

这里R, r分别是核运动和电子运动的坐标。分子哈密顿算符$\hat{H}$的具体形式是：

$$\hat{H}=-\sum_{N}\frac{\hbar^2}{2M_N}\nabla_N^2-\sum_{e}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2+V_{NN}+V_{ee}+V_{eN} \qquad (1.2.2)$$

这里$\left[-\sum_{N}\frac{\hbar^2}{2M_N}\nabla_N^2\right]$是原子核的动能，$\left[-\sum_{e}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2\right]$是电子动能，$V_{NN}$是原子核之间的静电相互作用，$V_{ee}$是电子之间的静电相互作用，$V_{eN}$是电子和原子核之间的静电相互作用。但是，即使是对最简单的分子，要想直接精确求解薛定谔方程也是很困难的(主要问题是无法直接对薛定谔方程进行分离变量)。

由于原子核的质量比电子的质量大三个数量级，所以前者的运动速度比后者慢得多。这样在考虑电子运动时，可以将原子核近似看成是不动的，或者说电子在固定核的势场中运动。这就是著名的 Born - Oppenheimer(波恩 - 奥本海默)近似。关于 B - O 近似的物理理解是，在分子中，电子运动虽然受到核的势场的影响，但对原子核的瞬时运动并不敏感，此时可把核的坐标作为参数考虑；同样，分子中原子核的运动对电子的瞬时运动也不敏感，可看作是在电子运动的平均势场中运动。这样就有利于方程的分离变量。

在采用了 B - O 近似后，我们只要考虑电子在固定核势场中的运动就可以了。而原子核的坐标 R 只是作为一个参数来处理。分子的全波函数可以写成核波函数 $\Psi_N(R)$和电子波函数 $\Psi_e(r,R)$的乘积：

$$\Psi(R,r)=\Psi_N(R)\Psi_e(r,R) \qquad (1.2.3)$$

尽管 $\Psi_N(R)$和 $\Psi_e(r,R)$都是原子核位置 R 的函数，但是按照 B - O 近似，$\Psi_e(r,R)$对 R 的变化率比 $\Psi_N(R)$对 R 的变化率小得多，于是，有$\nabla_N\Psi_e(r,R)\approx 0$。代入薛定谔方程，采用分离变量处理，得到核和电子运动的两个薛定谔方程：

$$\left[-\sum_{N}\frac{\hbar^2}{2M_N}\nabla_N^2+V_{NN}+E_e(R)\right]\Psi_N(R)=E\Psi_N(R) \qquad (1.2.4)$$

$$\left[-\sum_{e}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2+V_{ee}+V_{eN}\right]\Psi_e(R,r)=E_e(R)\Psi_e(R,r) \qquad (1.2.5)$$

核运动方程(1.2.4)中包含了分子的平动、振动和转动，由于平动的能量是连续变化的，不产生光谱，所以核运动方程决定了分子的振动光谱和转动光谱。电子运动方程(1.2.5)决定了分子的电子光谱。但是 $E_e(R)$中包含了核坐标 R，这说明描写分子中的电子状态，不仅需要和电子状态相关的量子数，而且需要核的坐标及和核状态相关的量子数。解电子运动的薛定谔方程，得到电子能量本征值 $E_e(R)$。从 $E_e(R)$出发再解原子核运动的薛定谔方程，得到原子核的运动情况。电子运动速度比原子核的快得多，所以 $E_e(R)$在核坐标确定的情况下只有统计平均的含义。同时必须看到，电子运动也深刻地影响了核的运动状态。由

式(1.2.4)可见电子运动的能量 $E_e(R)$ 是核运动的势能,只有电子运动所形成的电场改变,才使得两个原子核有相互靠近形成化学键的可能。

1.2.2 分子光谱的分布和特征

分子的总能量可以写成:

$$E = E_e + E_r + E_v + E_t + E_N + E_i \tag{1.2.6}$$

式中 E_e 是电子能量,E_r 是分子转动能量,E_v 是分子振动能量,E_t 是分子质心在空间的平动能量,E_N 是分子的核内能,E_i 是分子基团间的内旋转能。分子光谱来源于分子内部不同能级之间的跃迁,由于平动能量和内旋转能是连续的,而核的能级要在磁场中才分裂,所以光谱主要取决于电子能量、分子的振动能量和转动能量的变化,即

$$E = E_e + E_r + E_v \tag{1.2.7}$$

为简单起见,设想分子有两个状态:ψ_m 和 ψ_n,且能量 $E_m < E_n$。开始时分子的状态为 ψ_m,一束含有频率 $\nu_{nm} = (E_n - E_m)/h$ 的光通过分子。由于光子的能量刚好等于分子两个能级之间的差值,分子就有可能从光电磁场中吸收一个能量子 $h\nu_{nm}$ 而从低能级 m 态跃迁到高能级 n 态,这一过程称为受激激发。一个频率为 ν_{nm} 的电磁场也可以使处在高能级 n 态的分子发射一个 $h\nu_{nm}$ 的能量子而返回到低能级 m 态,这一过程称为受激发射。此外,处在高能级 n 态的分子在没有交变电磁场激励的情况下,也可以自发发射一个量子 $h\nu_{nm}$ 而返回低能级 m 态,这一过程称为自发辐射。

分子内部的电子能量、振动能量和转动能量都是量子化的。所以在这些状态之间跃迁产生的光谱频率 $\tilde{\nu}$(用波数表示)可以写成:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = (E_2 - E_1)/hc = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \tag{1.2.8}$$

由于转动能级差最小,振动的其次,电子的最大,所以转动光谱是指在同一电子态的同一振动态内不同转动能级之间跃迁所产生的光谱。转动能级的能量差在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ eV,所以转动跃迁所吸收光子的频率很低,波长 λ 很长(25~500 μm),位于远红外到微波区。转动光谱是线光谱。振动光谱是指在同一电子态内不同振动能级之间跃迁所产生的光谱。由于振动能级的能量差在 $10^{-2} \sim 1$ eV,光谱的波长在近红外到中红外区(1~25 μm)。由于振动跃迁的同时会带动相应的转动跃迁,所以振动光谱呈现出明显的谱带特征,谱带中的每一条谱线对应于一对转动能级之间的跃迁。电子的能级状态由电子光谱项标记,电子光谱反映分子在不同电子态之间的跃迁。由于电子能级的能量差在 1~20 eV,所以电子光谱的波长在紫外可见区(400~800 nm)。在分子发生电子能级跃迁的

同时，一般会同时伴随有振动和转动能级的跃迁，所以电子光谱呈现谱带系特征，是带状光谱。不同的谱带系对应于不同电子能级之间的跃迁，而谱带系中的每一个谱带则对应于一对振动能级之间的跃迁。需要强调的是，上述分离方法仅是一个近似。事实上，分子的电子运动、振动和转动是无法严格分离的，原因在于不同形式的运动之间有耦合作用。

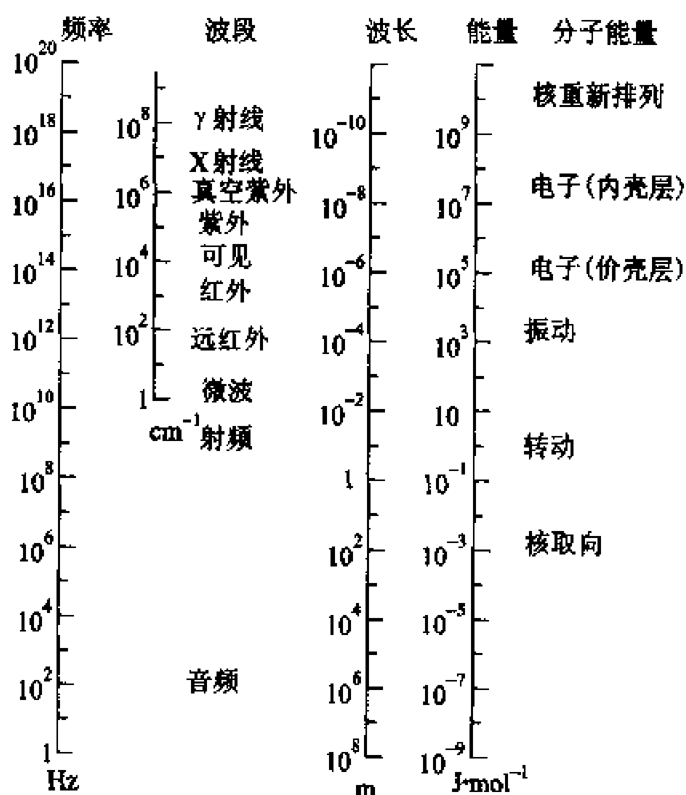


图 1.2.1　不同种类分子光谱所在的波长和波数区域示意图

1.2.3　跃迁概率和选律

一个能量为 $h\nu_{nm}$ 的光量子被分子吸收的必要条件是该分子有两个状态 ψ_m 和 ψ_n，且它们的能量差是 $\nu_{nm}=(E_n-E_m)/h$。这样，当处在 ψ_m 状态的分子刚好位于光波行程中时，就有可能吸收一个能量为 $h\nu_{nm}$ 的光量子而发生能级跃迁。同样，若分子处在 ψ_n 状态，则有可能借发射一个 $h\nu_{nm}$ 的光子返回到低能量状态 ψ_m。但这仅仅说明上述分于具有了跃迁的可能性(外部条件)，还不是充分条件。有些跃迁由于受到对称性的制约而被禁阻，也有些跃迁虽然没有被对称性禁阻，但是由于其他原因造成其强度很低，因而在实验上仍然难以观察到。量子力学指出，一个分子在遇到辐射时，电磁场的作用相当于是对分子产生了一个微扰 $\hat{H}'(t)$。$\hat{H}'(t)$ 可以进行多级展开，它们表示了光场和分子的不同作用形式。其中零次项所对应的电偶极跃迁是光和分子作用的最重要方式，而其他以

高次项所表示出来的作用形式相比于电偶极跃迁一般被认为是比较小的。如果只考虑电偶极作用(称为电偶极近似),有:

$$\hat{H}'(t) = \boldsymbol{E}(t)\cdot\boldsymbol{\mu} \tag{1.2.9}$$

则微扰后体系的波函数可以表示为

$$\hat{H}'(t)\psi_m = \sum_k a_{km}(t)\psi_k \tag{1.2.10}$$

这里的$\{\psi_k\}$是激发态的完备基,$a_{km}(t)$是展开系数。显然

$$\int \psi_n^* \hat{H}'(t)\psi_m \mathrm{d}\tau = \int \psi_n^* \sum_k a_{km}(t)\psi_k \mathrm{d}\tau = \sum_k a_{km}(t)\delta_{nk} = a_{nm}(t) \tag{1.2.11}$$

$|a_{nm}(t)|^2$就是跃迁概率,它的大小取决于跃迁矩阵元:

$$H'_{mn} = \int \psi_m^* \hat{H}'(t)\psi_n \mathrm{d}\tau = \int \psi_m^* \boldsymbol{E}(t)\cdot\boldsymbol{\mu}\psi_n \mathrm{d}\tau \tag{1.2.12}$$

若场函数$E(t)$和空间坐标无关,跃迁矩阵元化为:

$$H'_{mn} = \boldsymbol{E}(t)\int \psi_m^* \boldsymbol{\mu}\psi_n \mathrm{d}\tau = \boldsymbol{E}(t)\cdot\boldsymbol{\mu}_{mn} \tag{1.2.13}$$

$\boldsymbol{\mu}_{mn}$是偶极矩阵元:

$$\boldsymbol{\mu}_{mn} = \langle\boldsymbol{\mu}_x\rangle_{mn} + \langle\boldsymbol{\mu}_y\rangle_{mn} + \langle\boldsymbol{\mu}_z\rangle_{mn} \tag{1.2.14}$$

其中:

$$\langle\mu_x\rangle_{mn} = \int \psi_m^*\mu(x)\psi_n \mathrm{d}x; \qquad \langle\mu_y\rangle_{mn} = \int \psi_m^*\mu(y)\psi_n \mathrm{d}y$$
$$\langle\mu_z\rangle_{mn} = \int \psi_m^*\mu(z)\psi_n \mathrm{d}z \tag{1.2.15}$$

显然,只有当$\langle\mu_x\rangle_{mn}$、$\langle\mu_y\rangle_{mn}$和$\langle\mu_z\rangle_{mn}$不全为零时,m态到n态的跃迁才是有光谱活性的,称为跃迁允许;反之,m态到n态的跃迁就是禁阻的。使$\langle\mu_x\rangle_{mn}$、$\langle\mu_y\rangle_{mn}$和$\langle\mu_z\rangle_{mn}$不全为零的条件,称为光谱选律。

例如,在一维势阱中一个带电荷e的自由粒子,当它从n态到m态跃迁时,跃迁偶极矩阵元是:

$$\langle\mu\rangle_{mn} = \int \psi_m^*(x)\mu(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x = \int \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x \tag{1.2.16}$$

把不同量子态的波函数ψ_n和ψ_m代入上述方程,可以发现,只有满足某些特定条件的n和m值,才能使$\langle\mu_x\rangle_{mn}$不为零。为简便起见,这里采用另外一个方法来简便地求算跃迁选律。从量子力学的基本知识,我们已经知道了一维势箱中

自由粒子的波函数形状(见图 1.2.2),而且当把坐标原点放在势箱中央时,一维势箱中自由粒子的波函数 ψ_n 对于坐标轴具有确定的对称性:n 为奇数时是对称函数,即 $\psi(x)=\psi(-x)$;n 为偶数时是反对称函数,即 $\psi(-x)=-\psi(x)$。若势箱宽度为 L,偶极矩是 ex,则跃迁偶极矩阵元是:

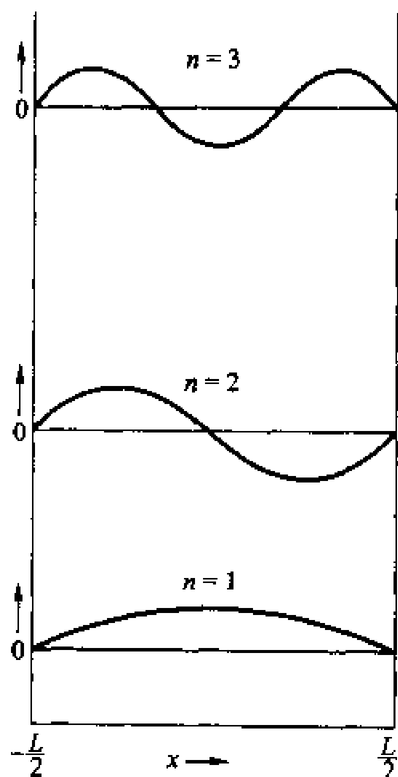


图 1.2.2 一维势箱中自由粒子运动波函数

$$
\begin{aligned}
\langle\mu\rangle_{mn} &= \int_{-L/2}^{L/2} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x \\
&= \int_{-L/2}^{0} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x + \int_{0}^{L/2} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x \\
&= -\int_{0}^{L/2} \psi_m^*(-x)ex\psi_n(-x)\mathrm{d}x + \int_{0}^{L/2} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{1.2.17}
$$

当 n 和 m 同奇或同偶时,$\psi_m^*(-x)\psi_n(-x)=\psi_m^*(x)\psi_n(x)$,于是

$$
\langle\mu\rangle_{mn} = -\int_{0}^{L/2} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x + \int_{0}^{L/2} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x = 0 \tag{1.2.18}
$$

跃迁是禁阻的。当 n 和 m 中一个是奇数而另一个是偶数时,$\psi_m^*(-x)\cdot\psi_n(-x)=-\psi_m^*(x)\psi_n(x)$,代入式(1.2.17),有

$$
\langle\mu\rangle_{mn} = \int_{0}^{L/2} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x + \int_{0}^{L/2} \psi_m^*(x)ex\psi_n(x)\mathrm{d}x \neq 0 \tag{1.2.19}
$$

跃迁是允许的。所以,一维势箱中自由粒子的电偶极跃迁选律是 $n-m$ 为奇数。

光谱选律的确定,还可以借助群论作为工具。根据第一节所述,矩阵元 $\langle\mu\rangle_{mn}$ 不为零的条件是 ψ_m、ψ_n 和 μ 对应的不可约表示的直积中必须包含全对称不可约表示。从上面的公式可以看到,如果一个分子在两个能级之间跃迁时,其偶极矩始终为零,则这种跃迁就不会有电偶极机制的光谱活性。所以同核双原

子分子 H_2、O_2、N_2 等就没有振动和转动光谱。而非极性分子，如 CH_4、CCl_4 等在转动时，其固有偶极矩始终为零，所以非极性分子也没有转动光谱。但是上述分子在电子态跃迁时，由于电荷中心发生了移动，所以会有电子光谱。而有些非极性分子，在某些振动模式中，其正负电荷中心分离，也会产生振动光谱，如 CO_2 的弯曲振动。

1.2.4 线形和线宽

任何一个光谱的吸收或者发射并不是出现在某一确定的频率，而是呈现了具有一定宽度的分布。谱线的线形一般用洛伦兹(Lorentzian)函数来表示，它的具体形式是 $\frac{a}{(\nu-\nu_0)^2+b^2}$。光谱线的宽度用极大半宽(Full-Width Half-Maximum，简称 FWHM)来度量，它是极大值 ν_0 处强度降到一半的谱线宽度。早先人们将谱线的宽度归结于光谱仪的狭缝。但是，后来发现，当光谱仪狭缝调到一定宽度后，谱线的宽度将不会再有进一步改善。而且，既然狭缝是长方形的，入射光又是均匀地照射在狭缝上，那么可以证明所摄得的谱线强度随频率的变化也不会如图 1.2.3 所示。因此除了仪器精度的因素外，引起谱线增宽还有其他原因。

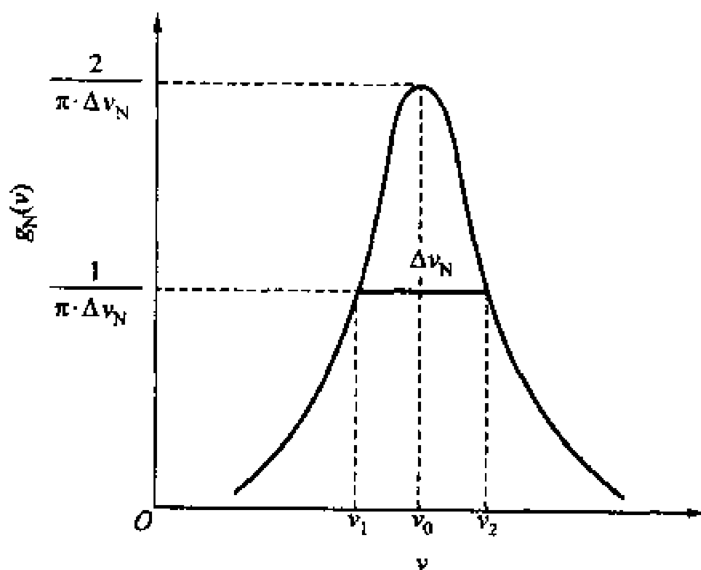


图 1.2.3 分子光谱线形示意图

分子在任何一个能级上都具有一定的寿命，否则不会产生光谱。不确定关系指出，具有有限寿命的状态，其能量并不具有惟一的恒定值，而是按照一定的规律分布。此能量不确定性和状态的寿命有如下关系：

$$\Delta E\cdot\Delta t\geqslant h \tag{1.2.20}$$

激发态的有限寿命 Δt 及其由此带来的能量不确定性 ΔE,使谱峰产生了一定宽度,这就是自然加宽。分子在不停地运动中。由于多普勒(Doppler)效应,使在辐射方向 $\boldsymbol{k}$ 上有一定速度 $\boldsymbol{v}$ 的分子被检测到的光谱频率 ν 相比与其静止的频率 ν_0 有所不同:

$$\nu = \nu_0\left[1 - \frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}}{c}\right] \tag{1.2.21}$$

式中 c 是光速。由于光谱中所检测的不是单个分子,而是由大量分子所构成的群体。既然所有的分子都在高速运动中,而且运动的速度和方向也各有不同。按照多普勒效应,分子运动速度的这种分布会导致谱线加宽。大量气体分子的无规则运动,引起了分子之间的碰撞和分子之间相互作用力的变化,也会使定态能量位移,从而造成谱线加宽,这被称作碰撞加宽。

§1.3　转动光谱

1.3.1　质心平动的分离

描写整个分子运动的薛定谔方程 $\hat{H}\ \Psi(R,r) = E\Psi(R,r)$,在 B－O 近似下被分离成描写电子运动和描写核运动的两个部分:

$$\hat{H}_e\Psi_e(R,r) = E_e\Psi_e(R,r);\quad \hat{H}_N\Psi_N(R) = E\Psi_N(R) \tag{1.3.1}$$

同时整个分子的波函数可写成电子运动波函数和核运动波函数的乘积:

$$\Psi(R,r) = \Psi_N(R)\Psi_e(r,R) \tag{1.3.2}$$

转动光谱是由于分子转动状态的改变而引起的光谱现象,所以,它应该由核运动方程来描写。但是分子内部原子核的运动除了包含分子的转动以外,还包含了整个分子的质心平动和分子内部原子之间的振动。其中分子的质心平动不会对分子光谱产生影响。这是因为在没有外力作用的情况下,分子以随机方式运动,而分子平动范围比分子体积大得多,这种运动的能级是连续的,因此不会产生光谱现象。所以,在研究由于核运动而引起的分子光谱现象时,为了直截了当地深入到问题的核心,首先必须扣除分子的质心平动。

要做到这一点,只需要把坐标原点建立在分子的质心上就可以了。分子质心的位置是:

$$X = \frac{\sum_p m_p x_p}{\sum_p m_p}\qquad Y = \frac{\sum_p m_p y_p}{\sum_p m_p}\qquad Z = \frac{\sum_p m_p z_p}{\sum_p m_p} \tag{1.3.3}$$

其中，m_p 是第 p 个原子的质量，它的位置是在 (x_p, y_p, z_p)。以双原子分子为例，描写两个原子核的位置共需要六个坐标：$(q_1, q_2, \cdots, q_6)$。在笛卡尔坐标系中，核运动的薛定谔方程是：

$$\left[-\sum_{N}^{2}\frac{\hbar^2}{2M_{\mathrm{N}}}\nabla_{\mathrm{N}}^2 + V_{\mathrm{NN}} + E_{\mathrm{e}}\right]\Psi_{\mathrm{N}}(R) = E\Psi_{\mathrm{N}}(R) \tag{1.3.4}$$

其中的 R 就是六个笛卡尔坐标 $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$，$\nabla_{\mathrm{N}}^2$ 是核坐标的拉普拉斯算符。先变换坐标系，令

$$\begin{cases} X = \dfrac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2} \quad Y = \dfrac{m_1y_1 + m_2y_2}{m_1 + m_2} \quad Z = \dfrac{m_1z_1 + m_2z_2}{m_1 + m_2} & (1.3.5) \\ x = x_2 - x_1 \qquad y = y_2 - y_1 \qquad z = z_2 - z_1 & (1.3.6) \end{cases}$$

这里的前三个坐标描写了分子质心的位置，后三个坐标描写了分子内原子之间的相对距离。在采用了上述坐标系以后，再令核波函数为分子质心平动波函数 ψ_{t} 和分子内原子相对运动波函数 ψ_{in} 的乘积，即

$$\Psi_{\mathrm{N}}(R) = \psi_{\mathrm{t}}(X, Y, Z)\psi_{\mathrm{in}}(x, y, z) \tag{1.3.7}$$

则相应的核运动方程转化为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathrm{t}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathrm{in}}^2 + V_{\mathrm{NN}}(x, y, z) + E_{\mathrm{e}}(x, y, z)\right]\psi_{\mathrm{t}}\psi_{\mathrm{in}} = E\psi_{\mathrm{t}}\psi_{\mathrm{in}} \tag{1.3.8}$$

上式中，M 是整个分子的质量，μ 是分子的折合质量：

$$M = m_1 + m_2 \qquad \mu = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \tag{1.3.9}$$

令 $V(x, y, z) = V_{\mathrm{NN}}(x, y, z) + E_{\mathrm{e}}(x, y, z)$，对核运动方程进行分离变量，得到：

$$\begin{cases} \left[-\dfrac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathrm{t}}^2\right]\psi_{\mathrm{t}} = E_{\mathrm{t}}\psi_{\mathrm{t}} & \text{质心平动方程} \quad (1.3.10) \\ \left[-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathrm{in}}^2 + V(x, y, z)\right]\psi_{\mathrm{in}} = (E - E_{\mathrm{t}})\psi_{\mathrm{in}} & \text{振转方程} \quad (1.3.11) \end{cases}$$

注意到质心平动方程中不包含势能项，所以，分子内部的物理化学变化与分子平动波函数无关。对内部运动采用球极坐标：

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \qquad x = r\sin\theta\sin\phi \qquad x = r\cos\theta \\ r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \end{cases} \tag{1.3.12}$$

振转方程转化为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\psi_{in}+V(r)\psi_{in}=(E-E_t)\psi_{in} \tag{1.3.13}$$

它决定了分子的振动和转动状况。根据不同的对象,可以采用不同的模型来处理分子的振转光谱。

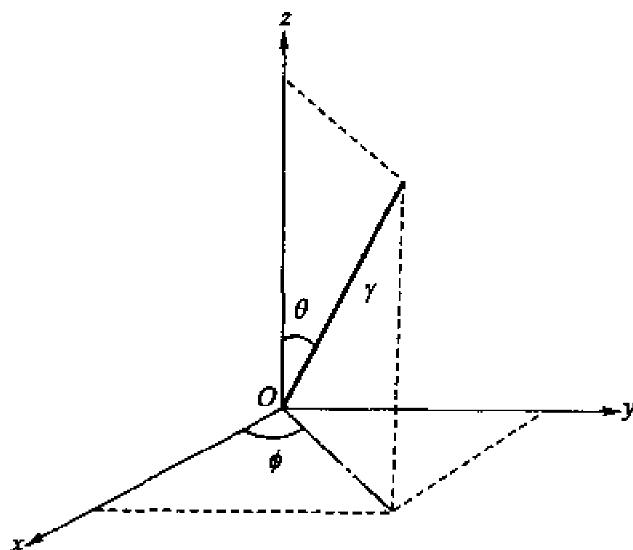


图 1.3.1 直角坐标和球极坐标的转换

1.3.2 双原子分子的刚性转子模型

最简单的分子是双原子分子,所以我们从双原子分子入手讨论分子的转动光谱和分子结构之间的关系。为处理方便起见,先假设双原子分子是个刚性转子,即① 原子核的大小和核间距相比要小得多,所以可将原子核看成是只有质量而没有任何体积的质点;② 原子的核间距在分子转动过程中始终保持不变。在刚性转子模型下,由于 r 是常数,故 $V(r)$也是常数。令内部波函数为振动波函数和转动波函数的乘积,即 $\psi_{in}=\psi_r\psi_v$,分子内部运动的薛定谔方程简化为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi_r+V(r)\psi_r=(E-E_t)\psi_r \tag{1.3.14}$$

令 $E-E_t-V(r)=E_r$ 为转动能量本征值,$I=\mu r^2$ 为转动惯量,则

$$-\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi_r=\frac{2IE_r}{\hbar^2}\psi_r=k\psi_r \tag{1.3.15}$$

该方程只有在 $k=J(J+1)$，其中 $J=0,1,2,\cdots$时才有解。所以，刚性转子的能量本征值是：

$$E_r=E_J=\frac{\hbar^2}{2I}k=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) \tag{1.3.16}$$

方程的解是球谐函数 $Y_m^J(\theta,\phi)$，$m=J,J-1,\cdots,-J$。容易看到对转动量子数是 J 的状态，其能量简并度是 $2J+1$。从

$$\int Y_m^{J'^*}(\theta,\phi)\mu Y_m^J(\theta,\phi)\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \tag{1.3.17}$$

求得纯转动光谱的选律是 $\Delta J=\pm1$，$\Delta m=0,\pm1$。于是当一个原来处在 J 能级的分子吸收一个光子被激发到 $J+1$ 能级时，被吸收光子的频率是：

$$\nu=[E_{J+1}-E_J]/h=\frac{h}{8\pi^2 I}2(J+1) \tag{1.3.18}$$

若用波数表示：

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}&=\frac{\nu}{c}=(E_{J+1}-E_J)/hc=F(J+1)-F(J)\\&=\frac{h}{8\pi^2 Ic}2(J+1)=2B(J+1)\end{aligned} \tag{1.3.19}$$

$F(J)$称为转动光谱谱项，B 是转动常数。上述公式意味着用刚性转子模型得到的纯转动谱将是一组等距离的谱线，谱线的间隔是：

$$\Delta\tilde{\nu}=2B \tag{1.3.20}$$

按照玻耳兹曼分布，常温下分子通常在很宽的转动能级范围内都有分布，所以实验上红外光谱一般都是一组谱线。

1.3.3 非刚性转子模型

实验发现，刚性转子模型在 J 较小时和实验数值吻合较好，而当 J 较大时，谱线间距比理论预计的要小（见表 1.3.1 中 HCl 纯转动光谱的数据）。这表明刚性转子模型和实际情况存在着一定的差异。在刚性转子模型的两点假设中，第一点是正确的，因为原子核的大小比原子的核间距小五个数量级左右；而第二个假设即转动过程中原于核间距保持不变，和真实情况有出人。事实上在高速转动时，原子核之间的距离会因为离心力而伸长。所以，如果要更准确地计算分子的转动光谱，需要对刚性转子模型进行修正。

表 1.3.1 HCl 转动跃迁的吸收谱

跃迁 $J \to J+1$	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{计算值}=2B(J+1)$ $B=10.34$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{计算值}=2B(J+1)-4D(J+1)^3$ $B=10.395$ cm^{-1}
3→4	83.03	82.72	83.75
4→5	104.1	103.40	103.75
5→6	124.30	124.08	124.39
6→7	145.03	144.76	144.98
7→8	165.51	165.44	165.50
8→9	185.86	186.12	185.94
9→10	206.38	206.80	206.30
10→11	226.50	227.48	226.55

(取自 G Herzberg. Sptctra of diatomic molecules. D van Nostrand company Inc, Princeton, N J, 1950)。

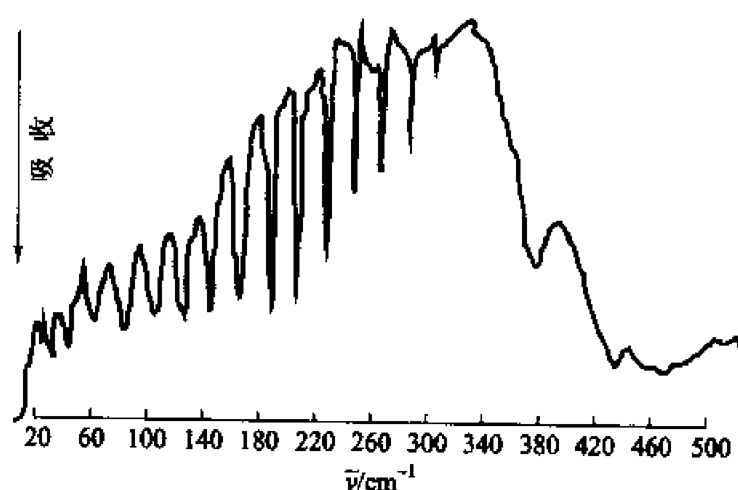


图 1.3.2 HCl 纯转动光谱

从实验中归纳出纯转动谱线的波数变化符合下列经验公式：

$$\tilde{\nu} = am - bm^3 \qquad m = 1,2,3,\cdots \tag{1.3.21}$$

据此，提出了非刚性转子模型，其基本要点是：① 保留了刚性转子模型中的合理成分，原子核仍然作为质点处理；② 在转动过程中，原子核间距会由于离心力的作用而拉长，拉长的程度将取决于化学键的力常数。转动时分子的离心力和由于核间距拉长而引起的回复力相平衡，即

$$\mu\omega^2 r = f_{离心力} = f_{弹力} = k(r - r_0) \tag{1.3.22}$$

式(1.3.22)中 r_0 是分子的平衡核间距，k 是键的力常数。由于转动角动量 $M = I\omega$，可推出

$$r = r_0 + \frac{M^2}{\mu r^3 k} \tag{1.3.23}$$

体系总能量

$$E = T + V = \frac{M^2}{2I} + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 = \frac{M^2}{2\mu r^2} + \frac{1}{2}k\ \frac{M^4}{\mu^2 r^6 k^2} \qquad (1.3.24)$$

用泰勒公式$(1+x)^{-n} = 1 - nx$展开$\frac{M^2}{2\mu r^2}$中的r,代入上式,再使用近似$r \approx r_0$,得到

$$E_J = \frac{M^2}{2\mu r_0^2} - \frac{M^4}{2\mu^2 r_0^6 k} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2}J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 \mu^2 r_0^6 k}J^2(J+1)^2 \qquad (1.3.25)$$

于是用非刚性转子模型得到的转动光谱谱项是:

$$\begin{aligned} F(J) = E_J/hc &= \frac{h}{8\pi^2 \mu r_0^2 c}J(J+1) - \frac{h^3}{32\pi^4 \mu^2 r_0^6 kc}J^2(J+1)^2 \\ &= BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \end{aligned} \qquad (1.3.26)$$

谱线间隔

$$\tilde{\nu} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \qquad J = 0,1,2,\cdots \qquad (1.3.27)$$

和经验公式一致。至此,非刚性转子模型比较圆满地解释了分子转动光谱。在非刚性转子模型处理下,双原子分子转动光谱选律仍是$\Delta J = \pm 1$。

1.3.4 多原子分子的转动光谱

从上面对双原子分子处理中可以看到,分子的转动光谱与其转动惯量密切相关。但是双原子分子只有一个转动惯量,而多原子分子却可以绕不同方向的轴旋转,从而产生不同的转动惯量。所以处理多原子分子转动光谱,首要的任务就是确定分子的转动惯量。规定通过分子重心,相互垂直并满足下列关系的三根转动轴为分子的主轴:

$$\sum_i m_i r_{Ai} r_{Bi} = \sum_i m_i r_{Bi} r_{Ci} = \sum_i m_i r_{Ci} r_{Ai} = 0 \qquad (1.3.28)$$

三根主轴分别记作A、B、C。式(1.3.28)中,r_{Ai}、r_{Bi}和r_{Ci}分别是分子中第i个原子到A、B和C轴的距离。将分子绕A、B和C轴的转动惯量分别记作I_A、I_B和I_C:

$$I_A = \sum_i m_i r_{Ai}^2 \qquad I_B = \sum_i m_i r_{Bi}^2 \qquad I_C = \sum_i m_i r_{Ci}^2 \qquad (1.3.29)$$

相应的三个角动量分量分别是M_A、M_B和M_C,则分子的总角动量是

$$M^2 = M_A^2 + M_B^2 + M_C^2 \qquad (1.3.30)$$

总转动能是

$$E_r = \frac{M_A^2}{2I_A} + \frac{M_B^2}{2I_B} + \frac{M_C^2}{2I_C} \tag{1.3.31}$$

按照刚性转子模型，根据 I_A、I_B 和 I_C 的关系，多原子分子可以划分成以下几种情况(见图 1.3.3)：

(1) $I_A = I_B, I_C = 0$ 此时，$r_C = 0$，这是在 C 轴上的线形分子，转动能量为：

$$E_r = \frac{M_A^2}{2I_A} + \frac{M_B^2}{2I_B} = \frac{M^2}{2I_A} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \tag{1.3.32}$$

和双原子分子一样，选律是 $\Delta J = \pm 1$。

(2) $I_A = I_B = I_C$ 由于在三个转动轴上的转动惯量完全相同，该分子是球形分子，偶极矩为零，所以没有纯转动光谱，如 CH_4。

(3) $I_A = I_B \neq I_C$ 这是相当于以 C 轴为主轴 $C_n(n>2)$ 的分子，如 NH_3、$CHCl_3$ 等，称为对称陀螺分子，它的能量为：

$$E_r = \frac{M^2}{2I_B} + M_C^2\left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B}\right) = BhcJ(J+1) + (C-B)hcK^2 \tag{1.3.33}$$

其中 $B = \frac{h}{8\pi^2 I_B c}$，$C = \frac{h}{8\pi^2 I_C c}$。从上面的能量公式中可以看出，对称陀螺分子的选律将由两个量子数 J 和 K 共同确定，它们为 $\Delta J = \pm 1$；$\Delta K = 0$。从能级 (J,K) 到能级 $(J+1,K)$ 跃迁的所吸收的频率是：

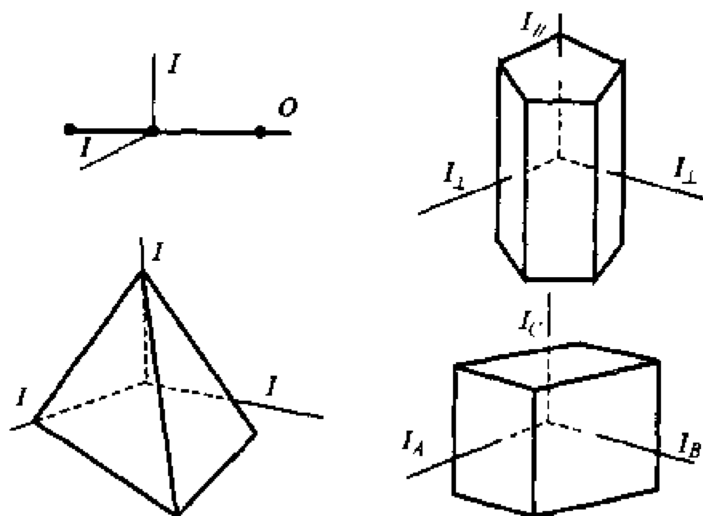


图 1.3.3 线形分子、球形分子、对称陀螺分子和非对称陀螺分子

$$\tilde{\nu}=B(J+1)(J+2)+K^2(B+C)-BJ(J+1)-K^2(B+C)=2B(J+1) \tag{1.3.34}$$

(4) $I_A \neq I_B \neq I_C$ 这是不对称陀螺分子，其转动光谱非常复杂，这里不进行讨论。

1.3.5 转动光谱的应用

虽然从理论上讲，分子的转动光谱经非刚性转子模型处理后，可以利用式(1.3.27)中求得的 D 值来计算力常数；但是，由于 D 的数值一般很小，相对的误差比较大，所以力常数通常不是从转动光谱而来。转动光谱的最大用处是从谱线的间隔来求算分子的平衡核间距。一般步骤是首先从实验数据中求得谱线的间隔，再从谱线间隔算出转动常数 B，最后从转动常数算出转动惯量和平衡核间距。以 HCl 为例，实验测得其转动光谱线之间的间隔是 20.80 cm^{-1}，所以，转动常数 $B=20.80\ cm^{-1}\div 2=10.40\ cm^{-1}$。HCl 的折合质量是 1.6144×10^{-24} g，按照公式 $B=h/(8\pi^2\mu r^2 c)$，求得转动惯量和平衡核间距分别是 $I=2.687\times10^{-40}\ g\cdot cm^2$ 和 $r=1.29\times10^{-8}$ cm。当用氘取代 HCl 中的氢以后，由于同位素取代不影响分子的电荷分布，所以 DCl 和 HCl 具有相同的核间距。但是 DCl 的折合质量是 3.145×10^{-24} g，于是其转动惯量为 $I=5.234\times10^{-40}\ g\cdot cm^2$，转动常数是 5.257 cm^{-1}。所以氘取代氢以后，DCl 的谱线和 HCl 相比移动了

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\nu}&=2(B_{HCl}-B_{DCl})(J+1)\\&=2\times(10.40\ cm^{-1}-5.23\ cm^{-1})(J+1)=10.12(J+1)cm^{-1}\end{aligned}$$

这种现象称为同位素位移。

极性分子中的转动能级在外加电场存在时，由于分子偶极矩和外电场的相互作用，使得转动光谱谱线发生偏移，这种现象叫斯塔克(Stark)效应。德国物理学家斯塔克于 1913 年发现了这一现象，并因此获得了 1919 年诺贝尔物理学奖。利用这一现象可以准确地测定分子的偶极矩，其最大优点在于不受溶剂分子或者对理想气体定律偏差的影响。在外电场中，可以证明，分子的转动能量为：

$$E_J=BJ(J+1)+\frac{E^2\mu^2}{2Bh^2}\cdot\Delta'(J) \tag{1.3.35}$$

其中后一项是由于外电场存在所引起的位移，E 是电场强度，μ 是偶极矩，$\Delta'(J)$是与 J 有关的常数。在外电场作用下，分子从 J 能级到 $J+1$ 能级的跃迁时，吸收光子的能量用波数表示为：

$$\tilde{\nu}=2B(J+1)+\frac{E^2\mu^2}{2Bh^2}\Delta(J) \tag{1.3.36}$$

显然,$\Delta(J)$依然是个常数。和没有外电场的情况相比较,由于斯塔克效应所引起的谱线位移是:

$$\Delta\tilde{\nu}=\frac{E^2\mu^2}{2Bh^2}\Delta(J) \tag{1.3.37}$$

上式中,B 可以从没有外电场的分子红外光谱算得,E 是所用电场强度。$\Delta(J)$可以通过计算获得,这样就能得到了偶极矩 μ。

§1.4 振动光谱

1.4.1 双原子分子的振动方程

经分离质心平动和分子转动以后,双原子分子(线形分子)只留下 1 个振动自由度。这个自由度就是两个原子核之间的相对位移。从分子内部原子核相对运动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\psi_{in}+V(r)\psi_{in}=(E-E_t)\psi_{in} \tag{1.4.1}$$

出发,在不考虑转动的单纯振动中,θ 和 ϕ 都是常数,上述方程简化为:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\right]\psi_{in}(r)+V(r)\psi_{in}(r)=E_v\psi_{in}(r) \tag{1.4.2}$$

令 $\psi_{in}(r)=\psi_v(r)/r$,代入式(1.4.2),得到:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}\psi_v(r)+V(r)\psi_v(r)=E_v\psi_v(r) \tag{1.4.3}$$

这就是一维振子的薛定谔方程。只要知道势能 $V(r)$的具体形式,就可以求解上述方程,得到振动本征函数 $\psi_v(r)$和振动能量 E_v。而采用不同精度的势能函数,就构成了不同精确程度的振子模型。

1.4.2 简谐振子模型

用级数将势能 $V(r)$在平衡核间距 r_0 附近展开:

$$V(r)=V(r_0)+\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_0}(r-r_0)+\frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r_0}(r-r_0)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dr^3}\right)_{r_0}(r-r_0)^3+\cdots \tag{1.4.4}$$

由于势能是个相对数值,所以可将能量零点放在 $V(r_0)$,这样有 $V(r_0)=0$。平衡核间距处是能量最低点,所以 $(\mathrm{d}V/\mathrm{d}r)_{r_0}=0$。如果只取势能展开后的第一项,而忽略其他更高项次,得到:

$$V(r)=\frac{1}{2!}\left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0}(r-r_0)^2=\frac{1}{2}kx^2 \tag{1.4.5}$$

式中 k 是力常数,r 是两个原子核之间的相对距离。上述势能函数和简谐振子的势能函数形式完全一致,所以这一模型被称为简谐振子模型。将势能函数代入振动薛定谔方程,解出

$$\psi_v=N_v e^{-q/2}H_v(q) \tag{1.4.6}$$

其中 $q=\sqrt{b}x$,$b=4\pi^2\tilde{\nu}_0c\mu/h$,$N_v$ 是归一化常数,v 是振动量子数,取值范围是 $v=0,1,2,\cdots$。$H_v(q)$是厄米多项式,其最初几个的表示式是 $H_0(q)=1$;$H_1(q)=2q$;$H_2(q)=4q^2-2$;$H_3(q)=8q^3-12q$。能量本征值是:

$$E_v=(v+1/2)hc\tilde{\nu}_0 \tag{1.4.7}$$

所以振动能级是量子化的。当 $v=0$ 时,能量 E_v 不等于零,这就是所谓的零点能现象。$\tilde{\nu}_0$ 是以波数表示的本征频率。$\tilde{\nu}_0=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$。振动谱项为:

$$G(v)=E_v/hc=(v+1/2)\tilde{\nu}_0 \tag{1.4.8}$$

将振动本征函数代入跃迁偶极矩计算公式,得到选择定则是 $\Delta v=\pm 1$。需要注意的是,该选择定则只对极性分子有效,而对非极性分子,由于其永久偶极矩 $\mu=0$,所以没有振动光谱。当分子从 v 能级跃迁到 $v+1$ 能级时,吸收光子的频率是:

$$\tilde{\nu}=G(v+1)-G(v)=\tilde{\nu}_0 \tag{1.4.9}$$

这样,对任何一个双原子分子,用简谐振子模型处理的振动光谱将只有一条谱线。

1.4.3 非简谐振子模型

实验事实表明,双原子分子的振动光谱并不是一条单一谱线,而是由一系列的谱线构成,这些谱线的位置用如下经验公式来拟合比简谐振子模型将更贴切:

$$\tilde{\nu}=av-bv^2 \qquad v=1,2,3,\cdots \tag{1.4.10}$$

表明简谐振子模型过于简单,需要进行修正。和简谐振子模型不同,取势能展开式中的前两项:

$$V(x)=\frac{1}{2}kx^2+\frac{1}{6}k'x^3 \tag{1.4.11}$$

代入振动薛定谔方程，得到能量本征值是：

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_0-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\chi hc\tilde{\nu}_0 \tag{1.4.12}$$

上式中的 χ 是非谐性系数。对应的谱项为：

$$G(v)=E_v/hc=(v+1/2)\tilde{\nu}_0-(v+1/2)^2\chi\tilde{\nu}_0 \tag{1.4.13}$$

选择定则是：

$$\Delta v=\pm1,\pm2,\pm3,\cdots \tag{1.4.14}$$

按照玻耳兹曼分布，常温下分子主要处在振动基态，所以跃迁主要发生在从振动基态出发向上的各能级之间，其吸收频率为：

$$\tilde{\nu}=G(v+1)-G(0)=(\tilde{\nu}_0-\chi\tilde{\nu}_0)v-\chi\tilde{\nu}_0v^2 \tag{1.4.15}$$

和经验公式一致，其中 $a=\tilde{\nu}_0-\chi\tilde{\nu}_0$，$b=\chi\tilde{\nu}_0$。

应用振动光谱，可以获得许多有用的结构信息。

力常数 k：力常数是表征化学键的伸缩振动强度的一个重要参数。它被定义为：

$$k=4\pi^2\tilde{\nu}_0^2c^2\mu=4\pi^2(a+b)^2c^2\mu \tag{1.4.16}$$

其中非谐性常数 $\chi=\frac{a}{a+b}$，a 和 b 都可以从实验得到。例如对 HCl 分子，实验测得 $\tilde{\nu}_{0\to1}=2885.9\ \mathrm{cm^{-1}}$，$\tilde{\nu}_{0\to2}=5668.0\ \mathrm{cm^{-1}}$，代入频率公式 $\tilde{\nu}=(\tilde{\nu}_0-\chi\tilde{\nu}_0)v-\chi\tilde{\nu}_0v^2$，有：

$$\begin{cases}\tilde{\nu}_{0\to1}=(1-2\chi)\tilde{\nu}_0=2885.9\ \mathrm{cm^{-1}}\\ \tilde{\nu}_{0\to2}=(1-3\chi)\tilde{\nu}_0=5668.0\ \mathrm{cm^{-1}}\end{cases}$$

解联立方程，得到 $\chi=0.01726$，$\tilde{\nu}_0=2988.9\ \mathrm{cm^{-1}}$。于是力常数 $k=4\pi^2\tilde{\nu}_0^2c^2\mu=516\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$。

同位素效应：当双原子分子中的原子用同位素取代以后，由于决定化学键性质的电荷分布不受同位素取代的影响，所以力常数不会因为同位素取代而改变。在同位素取代前后，分子的振动频率有如下关系：

$$\frac{\tilde{\nu}_{02}}{\tilde{\nu}_{01}}=\left[\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu_2}}\right]\div\left[\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu_1}}\right]=\sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}=\rho \tag{1.4.17}$$

在简谐振子模型中，由于同位素取代而引起的 0→1 谱线位移是：

$$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_{01}-\tilde{\nu}_{02}=\tilde{\nu}_{01}(1-\rho) \tag{1.4.18}$$

被称为同位素位移。而在非简谐振子模型下，同位素取代不仅影响了频率，而且也使非谐性常数发生了改变。假设：$\chi_2=\rho\chi_1$，则同位素位移是

$$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_1-\tilde{\nu}_2=(1-\rho)[1-2(\rho+1)\chi_1]\tilde{\nu}_{01} \tag{1.4.19}$$

这样，可由 ρ 和 $\tilde{\nu}_{01}$(非简谐振子还需要 χ_1)求得同位素位移 $\Delta\tilde{\nu}$，或反过来，由同位素位移 $\Delta\tilde{\nu}$ 求得 ρ。例如当用 D 取代了 HCl 中的 H 以后，$\rho=\sqrt{\mu_1/\mu_2}=0.7169$，相应地同位素位移是 $\Delta\tilde{\nu}=(1-\rho)[1-2(\rho+1)\chi_1]\tilde{\nu}_{01}=796.5\ \mathrm{cm}^{-1}$。

解离能：将化学键完全破坏，从而使稳定分子 AB 解离成相应的中性原子 A 和 B 所需要的能量称为解离能。简谐振子模型无法表现分子的解离情况。而在非简谐振子模型中，相邻两个能级之间的能量差是

$$\Delta E=E_{\upsilon+1}-E_{\upsilon}=hc\tilde{\nu}_0[1-2(\upsilon+1)\chi] \tag{1.4.20}$$

随着振动量子数 υ 的增加，振动能级之间的间隔变小。当发生解离时，可以认为相邻的振动能级已经连在一起。设解离区的振动量子数是 υ_{D}，则

$$\Delta E=E(\upsilon_{D+1})-E(\upsilon_D)=0 \tag{1.4.21}$$

即

$$\Delta E=E_{\upsilon+1}-E_{\upsilon}=hc\tilde{\nu}_0[1-2(\upsilon_D+1)\chi]=0 \tag{1.4.22}$$

得到

$$\upsilon_D=\frac{1}{2\chi}-1\approx\frac{1}{2\chi} \tag{1.4.23}$$

上面的最后一步近似是基于 χ 的数值一般为千分之几的数量级，故 υ_{D} 远大于 1 而作出的。于是相对于零点能，将一个分子解离所需要的能量是：

$$D_0=E(\upsilon_D)-E(0)=\left[\frac{1}{4\chi}-\frac{1}{2}\right]hc\tilde{\nu}_0\approx\frac{1}{4\chi}hc\tilde{\nu}_0 \tag{1.4.24}$$

这一能量 D_0 被称为热力学解离能。而不考虑零点能的解离能叫光谱学解离能，记作 D_e。由光谱数据 $\tilde{\nu}_0$ 和 χ，可算出解离能。但是，采用非简谐振子模型计算得到的结果和实验值相比有 10%左右的误差，原因在于非简谐振子势能仍然是一个近似势能表达式，尤其在高振动态能级时和实际情况有较大出入(见图 1.4.1)。如果采用摩斯(Morse)势能代替非简谐振子可以获得更好的结果。摩斯势能的形式是：

$$V(r)=D_e\{1-e^{-\beta(r-r_0)}\}^2 \tag{1.4.25}$$

代入振动薛定谔方程,得到本征能量是:

$$E_v = Ahc(v+1/2) - Bhc(v+1/2)^2 \qquad 其中\ v=0,1,2,\cdots \tag{1.4.26}$$

结果类似于非简谐振子能量本征值的形式。但是参数 A 和 B 与结构参数之间的关系比非简谐振子更接近于真实情况。

$$A = \frac{\beta}{4\pi c}\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} = \tilde{\nu}_0 \qquad B = \frac{h\beta^2}{8\pi^2 \mu c} = \tilde{\nu}_0 \chi \tag{1.4.27}$$

由实验值 a、b 可得到 $\tilde{\nu}_0$ 和 χ,然后求出 A、B。通过摩斯势能函数,然后定出更精确的结构信息 β 和 D_e。

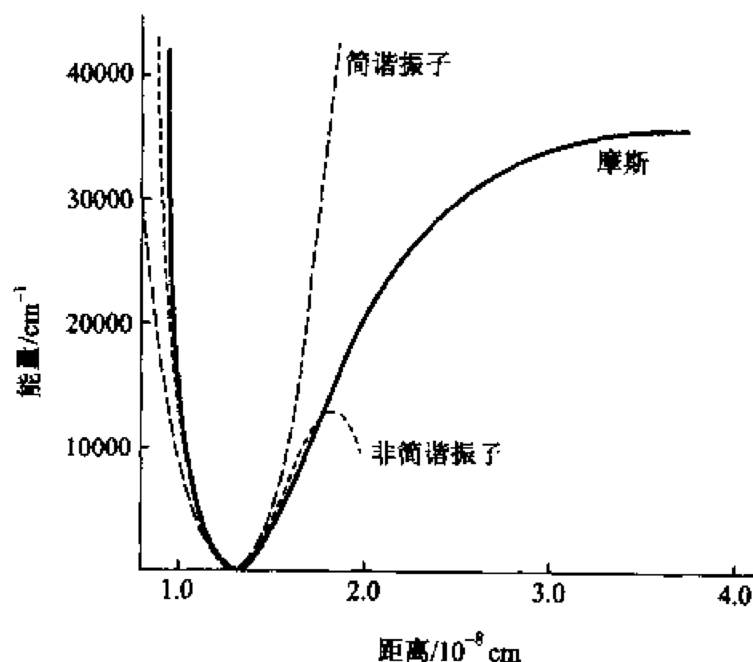


图 1.4.1 双原子分子的简谐振子、非简谐振子和摩斯势能曲线

1.4.4 振动光谱的精细结构——振转光谱

$v \rightarrow v'$ 跃迁的振动光谱从其精细结构看是一个谱带,这个谱带由许多谱线组成,每条谱线对应于 $v \rightarrow v'$ 振动跃迁中的一个转动跃迁。于是,双原子分子的波函数 $\psi_{in}(r)$ 可以写成振动波函数 $\psi_v(r)$ 和转动波函数 $\psi_r(\theta,\phi)$ 的乘积。代入双原子分子核运动的薛定谔方程(1.4.1),经分离变量后得到分别描述振动和转动的两个方程:

$$\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\psi_r = \frac{2\mu r^2 E_r}{\hbar^2}\psi_r = \frac{2IE_r}{\hbar^2}\psi_r \tag{1.4.28}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\psi_v + V(r)\psi_v = E_v\psi_v \tag{1.4.29}$$

由于振动能级之间的间隔比转动能级之间的间隔大得多,所以在同时考虑振动和转动时,一般用刚性转子模型处理转动问题。将刚性转子的结果:

$$\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]Y_m^l(\theta,\phi)=J(J+1)Y_m^l(\theta,\phi) \tag{1.4.30}$$

应用于振转薛定谔方程(1.4.1),得到:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}J(J+1)\right]\psi_{\text{in}}+V(r)\psi_{\text{in}}=(E-E_t)\psi_{\text{in}} \tag{1.4.31}$$

令

$$V'(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}J(J+1)+V(r)\qquad E_{v,J}=E-E_t \tag{1.4.32}$$

由于势能项中包含了转动量子数 J,所以最终的能量中一定同时包含了振动和转动两个部分。对振动部分采用非简谐振子模型,在忽略振动和转动相互作用的前提下,

$$\tilde{\nu}=G(v)+F(J)=\left(v+\frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_0-\left(v-\frac{1}{2}\right)^2\chi\tilde{\nu}_0+B_vJ(J+1) \tag{1.4.33}$$

$G(v)$和 $F(J)$分别是振动光谱谱项和转动光谱谱项。

在同时考虑了振动和转动以后,双原子分子的选择定则必须由两个量子数 v 和 J 同时确定。对处在Σ电子态的双原子分子,若分子是非极性的,没有振动-转动光谱;若分子是极性的,选择定则是 $\Delta v=0,\pm1,\pm2,\cdots;\Delta J=\pm1$。对任何一条 $v=0$ 到 v 的跃迁,都形成一条谱带。谱带中各谱线的位置是:

$$\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_0+B_vJ'(J'+1)-B_0J''(J''+1) \tag{1.4.34}$$

其中 $\tilde{\nu}_0=G(v)-G(0)$。按照光谱学的命名习惯,$\Delta J=J'-J''=-2,-1,0,1,2$ 分别称为 O,P,Q,R,S 支。现在根据选律 $\Delta J=\pm1$,振转光谱中只出现 R 支和P 支两部分。前者对应于$(0,J)$到$(v,J+1)$的跃迁,后者对应于$(0,J)$到$(v,J-1)$的跃迁。把以上两种跃迁代入式(1.4.34),就得到谱带中各谱线频率的统一关系式:

$$\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_0(v)+dm-em^2 \tag{1.4.35}$$

当 $m=-1,-2,\cdots$时,出现的谱线是 P 支,当 $m=1,2,\cdots$时,出现的谱线是 R 支。

对处在Π电子态和Δ电子态的分子,每一谱带通常都出现 O,P,Q,R 和S 五个分支。其中在 Q 支,有

$$\tilde{\nu}_Q=\tilde{\nu}_0(v)+(B_v-B_0)J(J+1)\qquad J=1,2,\cdots \tag{1.4.36}$$

B_v 和 B_0 分别是振动量子数为 v 和 0 的振动能级的转动常数。当 $B_v \neq B_0$ 时,存在很密的 Q 谱带;当 $B_v = B_0$ 时,只有 $\tilde{\nu}_0(v)$ 一条谱线。

1.4.5　多原子分子的振动模式

对一个含有 N 个原子的多原子分子,有 $3N$ 个自由度。扣除 3 个平动和 3 个转动自由度(对线形分子是 2 个转动自由度)后,还有 $3N-6$ 个振动自由度(对线形分子是 $3N-5$ 个自由度)。设描写这 $3N-6$ 个振动自由度的坐标(一般用键长和键角表示)是 $q_1, q_2, q_3, \cdots, q_{3N-6}$。可以证明,经过适当的数学变换:

$$Q_j = \sum_{i=1}^{3N-6} T_{ji} q_i \tag{1.4.37}$$

以后,一定能够找到一套新的坐标 $Q_1, Q_2, Q_3, \cdots, Q_{3N-6}$,在这套新坐标系中,如果势能项只取二次近似(即简谐振子模型),经过分离变量,分子的振动可以用 $3N-6$ 个独立的简谐振子来描写,即每个振动自由度对应于一种简谐振动方式。由于每个简谐振子中只含一个坐标 Q_l,这种振动方式称为正则振动(也称为简正振动),Q 就是正则振动坐标。当只有一种简正振动模式时,分子中的所有原子以相同的频率在其平衡位置附近振动(这一频率称为特征振动频率)。而当存在着多种简正模式时,分子中每个原子的振动就是在单个模式下振动情况的叠加。这样经过适当的坐标变换以后,复杂的多原子分子的振动就能够为一组简正振动模式替代,而原则上每一简正坐标都是分子中所有原子空间坐标的线性组合。采用正则变换后,以前关于简谐振子的所有结果都适合于多原子分子中每个正则振动。

从群论角度看,每一个正则振动模式都和一个不可约表示相对应。根据分子自身的对称性和简正振动模式的对称性,应用群论知识容易判断哪些正则振动模式之间的跃迁会具有光谱活性。以 H_2O 分子为例,它有三个原子,共有九个运动自由度,其中质心平动三个,转动三个,振动三个。H_2O 属于 C_{2v} 点群,其特征标表如下:

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x

将 H_2O 分子的九个坐标分别设为三个原子的直角坐标。以这九个直角坐标为基,得到的表示是:

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
Γ	9	−1	1	3

从特征标表上查到，整个分子的质心平动所属的不可约表示是 B_1、B_2 和 A_1。从 Γ 中扣除质心平动后得到：

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma - A_1 - B_1 - B_2$	6	0	0	2

整个分子的转动所属的不可约表示是 A_2、B_1 和 B_2，扣除转动以后，分子振动所属的不可约表示是：

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma_{vib} = \Gamma - A_1 - 2B_1 - 2B_2 - A_2$	3	1	1	3

对 Γ_{vib} 作约化，得到：$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2$。所以，$H_2O$ 的三个振动自由度的对称性分别属于 A_1（两个）和 B_2。在经过正则变换以后，得到的三种振动模式将分别属于上述三个不可约表示。这三种振动模式用图形来表示，分别是：

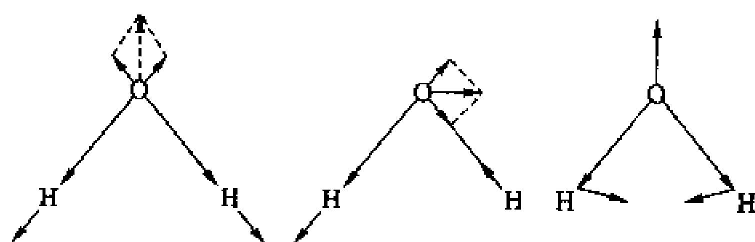


图 1.4.2 H_2O 分子的简正振动模式

这些图形可以按照下列方法求得：首先定义三个和分子振动有关的内坐标：两个 O—H 键的键长变化 Δr_1、Δr_2 和它们之间的夹角变化 $\Delta\alpha$。然后以这三个内坐标为基，再采用投影算符法建立对称性匹配的内坐标组合形式：

$$\begin{aligned}\hat{P}_{A_1}\Delta r_1 &= \sum_R \chi_{A_1}(R)\hat{R}\,\Delta r_1 = \hat{E}\,\Delta r_1 + \hat{C}_2\Delta r_1 + \hat{\sigma}_v(xz)\Delta r_1 + \hat{\sigma}'_v(yz)\Delta r_1 \\ &= \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_2 + \Delta r_1 \rightarrow \Delta r_1 + \Delta r_2 \rightarrow Q_1 \qquad (1.4.38)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{P}_{A_1}\Delta\alpha &= \sum_R \chi_{A_1}(R)\hat{R}\,\Delta\alpha = \hat{E}\,\Delta\alpha + \hat{C}_2\Delta\alpha + \hat{\sigma}_v(xz)\Delta\alpha + \hat{\sigma}'_v(yz)\Delta\alpha \\ &= \Delta\alpha + \Delta\alpha + \Delta\alpha + \Delta\alpha \rightarrow \Delta\alpha \rightarrow Q_2 \qquad (1.4.39)\end{aligned}$$

$$\hat{P}_{B_2}\Delta r_1 = \sum_R \chi_{B_2}(R)\hat{R}\,\Delta r_1 = \hat{E}\,\Delta r_1 - \hat{C}_2\Delta r_1 - \hat{\sigma}_v(xz)\Delta r_1 + \hat{\sigma}'_v(yz)\Delta r_1$$

$$= \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_2 + \Delta r_1 \rightarrow \Delta r_1 - \Delta r_2 \rightarrow Q_3 \tag{1.4.40}$$

至于哪些振动模式会产生红外光谱,我们可以通过对跃迁偶极矩阵元的对称性分析来判断。从特征标表最后一列提示中知道,A_1 和 B_2 分别具有 z 和 y 方向上的红外活性,所以 H_2O 分子有两种红外特征频率。

对简单分子,我们可以通过对分子振动的全分析,确定它在红外光谱中活性基频振动数目、振动的对称类型,进而确定谱线的归属,算出分子的力常数等结构参数。但是,对于复杂的分子,特别是对称性较低的分子,进行全振动分析就非常困难而且烦琐,需要作较多的近似,造成结果和实验有较大的误差,而失去实际意义。好在人们从实验中发现,不同分子中若含有相同的原子团,则在它们的红外光谱中往往会出现几乎相同频率的特征峰。出现这种现象的原因是,尽管多原子分子的振动模式很多,但是,通常在许多振动模式中,只有一种原子或原子团的振动起了主要作用,它的振动带往往固定在一定的频率范围中。人们就是根据这些特定范围内有无红外峰,来判断分子中带有哪些特征基团,以及这些基团所在的化学环境。

分子的振动形式可以归纳成两大类:伸缩振动和弯曲振动。伸缩振动是原子基团沿着化学键轴方向伸展和收缩,而弯曲振动是离开或向着键轴的方向弯曲。一般情况下,伸缩振动由于需要改变键长,所以它的频率比较大,在 4000～1300 cm^{-1}范围,称为基团的特征频率区。这一频率受化学环境的影响很小,据此可以判断分子中存在着什么基团。而弯曲振动,由于化学键长没有变化,所以它的频率比较低,落在 1600～400 cm^{-1}范围。在这一区域内出现的光谱比较复杂,对骨架振动和环境变化非常敏感。往往分子环境的细微变化,就会引起该区域内谱线的明显变化,所以该区域被称为基团的指纹区,据此可以来区别分子结构的不同。

根据前面的叙述,经简正变换以后,多原子分子体系的波函数可以写成如下形式:

$$\psi(v_1, v_2, \cdots, v_{3N-6}) = \prod_i^{3N-6} \psi_i(v_i) \tag{1.4.41}$$

ψ 是分子总的振动状态波函数,ψ_i 是分子的第 i 个正则振动状态的波函数,它对应的振动量子数是 v_i。当所有的正则振动状态都处在振动基态时

$$\psi(0_1, 0_2, \cdots, 0_{3N-6}) = \prod_i^{3N-6} \psi_i(0_i) \tag{1.4.42}$$

整个分子当然处在振动基态。分子吸收能量以后,若仅有一个正则振动模式 j 从基态跃迁到第一激发态,即

$$\prod_{i}^{3N-6} \psi_i(0) \to \psi_j(1) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \tag{1.4.43}$$

并且这一跃迁是满足红外活性的,那么称该跃迁为基频跃迁。跃迁所需吸收的光子能量以频率(波数)表示,称之为基频,可表示为:

$$\left(0 + \frac{1}{2}\right) h\nu_{0j} \to \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_{0j} \tag{1.4.44}$$

这里的 ν_{0j} 称为第 j 个振动模式的基频。显然,对一个多原子分子而言,一般有不止一个的基频,例如 CO_2 就有两个有红外活性的基频。

同时对任何一个简正模式,按照非谐振子模型(选律是 $\Delta\upsilon = \pm 1, \pm 2, \cdots$),除了基频跃迁以外,还可能发生从 $\upsilon = 0$ 到其他能级的跃迁。这些跃迁所需要吸收光子的频率是:

$$\tilde{\nu} = (\tilde{\nu}_0 - x\tilde{\nu}_0)\upsilon - x\tilde{\nu}_0\upsilon^2 \tag{1.4.45}$$

子是对 0→1、0→2 和 0→3 跃迁的频率分别是 $\tilde{\nu}_{01} = (1 - 2\chi)\tilde{\nu}_0$、$\tilde{\nu}_{02} = (1 - 3x) 2\tilde{\nu}_0$ 和 $\tilde{\nu}_{03} = (1 - 4\chi)3\tilde{\nu}_0$。由于非谐性常数 χ 很小,所以 $\tilde{\nu}_{02}, \tilde{\nu}_{03}, \cdots$ 等基本上是 $\tilde{\nu}_{01}$ 的 2,3,…倍。这种将某一简正模式激发到 $\upsilon > 1$ 能级,从而使吸收频率是基频整数倍的现象叫倍频。它的物理过程可表达为:

$$\prod_{i}^{3N-6} \psi_i(0) \to \psi_j(2) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \tag{1.4.46}$$

$$\prod_{i}^{3N-6} \psi_i(0) \to \psi_j(3) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \tag{1.4.47}$$

倍频的强度通常比基频小一到两个数量级。例如对 SO_2 的一个基频 $\nu_0 = 517.69\ \mathrm{cm}^{-1}$,存在一个三倍频 $1535\ \mathrm{cm}^{-1}$。

多原子分子中,除了基频和倍频以外,还有合频和差频等现象,它们都是单光子作用的结果。若分子中因吸收一个光子而同时发生两种或两种以上简正模式的基频跃迁,即

$$\prod_{i}^{3N-6} \psi_i(0) \to \psi_j(1)\psi_l(1) \prod_{\substack{i \neq j \\ i \neq l}}^{3N-6} \psi_i(0) \tag{1.4.48}$$

吸收光子的频率为 $\nu_{0j} + \nu_{0l}$,这种现象叫合频。例如对 SO_2 发现有一个合频 $1665\ \mathrm{cm}^{-1}$,它是由两个基频 $\nu_0 = 517.69\ \mathrm{cm}^{-1}$ 和 $1151.38\ \mathrm{cm}^{-1}$ 组合而成。某些原先被激发的模式也会在新的激发过程中将能量传递给新模式,同时自身返回振动基态,

$$\psi_j(1) \prod_{i \neq j}^{3N-6} \psi_i(0) \to \psi_l(1) \prod_{i \neq l}^{3N-6} \psi_i(0) \tag{1.4.49}$$

这一过程所吸收光子频率等于发射和吸收两个模式基频的能量差，即 $\nu_{0i}-\nu_{0j}$。以 SO_2 为例，存在着一个差频 845 cm^{-1}，它是两个基频 1361.78 cm^{-1}和 517.69 cm^{-1}的差。基频、倍频、合频和差频都必须符合选律。

此外，当合频或倍频的数据和有些基频的数据十分接近时，二者会发生强烈的相互作用。作用的结果使得基频的强度减弱而原先较弱的合频或倍频强度大幅度增强，这一现象叫费米共振。

§1.5 电子光谱

分子轨道理论告诉我们，电子按照泡利(Pauli)不相容原理、能量最低原理和洪特规则分布在不同的分子轨道中。分子轨道是分子中电子运动状态薛定谔方程的解。分子在不同电子能级之间跃迁时吸收或发射的光谱构成了电子光谱。电子光谱的结构相对比较简单，一般只有几个吸收峰，但是它的吸收系数一般很大。电子光谱可用于对在紫外可见区有吸收的微量金属元素分析、络合物组成及稳定性研究、有机化合物的鉴定、同分异构体的鉴别以及作为分子(特别是含共轭双键分子)结构测定的辅助方法。

1.5.1 双原子分子的电子能级及其表示方法

最简单的电子光谱是双原子分子的电子光谱。和原子中相仿，分子中电子轨道运动的角动量在键轴方向有分量 $m_\lambda\hbar(m_\lambda=0,\pm1,\pm2,\cdots)$。光谱学上常用量子数 $\lambda=|m_\lambda|=0,1,2$ 等来表示 σ、π、δ 等分子轨道。由于分子轨道的轨道运动和自旋运动之间存在着相互作用(耦合)，使得双原子分子的总状态不能简单地用电子组态来表示，而必须用由分子总轨道角动量量子数 L 和总自旋量子数 S 构成的光谱项来表示。总轨道角动量量子数 L 和分子轨道角动量量子数 λ 关系，满足矢量加和规则，即 $L=\lambda_1+\lambda_2,\lambda_1+\lambda_2-1,\cdots,|\lambda_1-\lambda_2|$。同样，总轨道角动量在键轴方向上有分量 $M_L(M_L=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm L)$。例如，CO 基组态最外层的电子排布是：$1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0$。由于最后两个电子填充在 σ 轨道中，而 σ 轨道的轨道角量子数是 $\lambda=0$(即 $m_\lambda=0$)，所以分子轨道量子数是 $\Lambda=\sum m_\lambda=0$。所有电子都已配对，故自旋量子数是 $S=0$。按照光谱学的习惯，$\Lambda=0,1,2$ 的状态分别用符号 Σ,Π,Δ 等来表示。这样，CO 基组态的光谱项是$^1\Sigma^+$。这里的"+"是指分子的电子状态相对于通过键轴平面的对称性，"+"代表对称，"-"代表反对称。再看氧分子 O_2，它的基组态核外电子排布是：$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$。两个电子分处在两个不同的 π 轨道中，π 轨道的 $\lambda=1$，每个电子的自旋量子数 $s=1/2$。在考虑了泡利不相容原理的因素后，电子轨道

运动和自旋运动的量子数有三对，分别是：$\Lambda=0, S=1$；$\Lambda=2, S=0$ 和 $\Lambda=0, S=0$，相应的光谱项和相对能量是：${}^3\Sigma_g^-$ (0.0 eV)，${}^1\Delta_g$(0.98 eV)，${}^1\Sigma_g^+$ (1.63 eV)。这里的"g"是指分子的电子状态相对于对称中心是对称的，而"u" 是反对称的。

1.5.2 电子光谱选律

分子在不同电子能级之间发生光学跃迁的选律同样取决于跃迁矩阵元

$$(\boldsymbol{\mu})_{ij}=\int \psi_i^* \mu \psi_j \mathrm{d}\tau \tag{1.5.1}$$

其中 ψ_i 和 ψ_j 是对应跃迁电子能级的波函数，$\boldsymbol{\mu}$ 是分子的偶极矩函数，只有当 $(\boldsymbol{\mu})_{ij}$ 不为零时，才会有光谱活性。将电子自旋波函数代入上式，得到电子光谱的跃迁选律是：

(1) $\Delta S=0$； $\Delta\Lambda=0,\pm1$；

(2) 对 Σ 态，$\Sigma^+\leftrightarrow\Sigma^+$ 和 $\Sigma^-\leftrightarrow\Sigma^-$ 跃迁允许，$\Sigma^+\nleftrightarrow\Sigma^-$ 禁阻；

(3) 对同核双原子分子，u$\leftrightarrow$g 跃迁允许，u$\nleftrightarrow$u 和 g$\nleftrightarrow$g 禁阻。

应用群论的知识，我们往往不需要求解跃迁矩阵元，就可以直接判断一些分子是否具有紫外光谱活性。其基本步骤是，先找出跃迁所涉及分子状态所属的不可约表示，再用直积判断跃迁矩阵元属于哪些不可约表示，只有跃迁矩阵元中包含全对称不可约表示，这种跃迁才有紫外光谱活性。例如甲醛分子属于 C_{2v} 点群，其特征标表是：

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x

甲醛分子基态的电子排布是 $\sigma_{CO}^2\pi_{CO}^2P(y)_O^2\pi_{CO}^{*0}$。当发生 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁时，一个电子从非键的 $P(y)_O$ 轨道跃迁到 π_{CO}^*，第一激发态的电子排布是：$\sigma_{CO}^2\pi_{CO}^2P(y)_O^1\pi_{CO}^{*1}$。甲醛各分子轨道所属的不可约表示分别是，$\sigma_{CO}\in A_1$，$\pi_{CO}\in B_1$，$P(y)_O\in B_2$，$\pi_{CO}^*\in B_1$。所以电子基态所属的不可约表示是 $A_1^2\otimes B_1^2\otimes B_2^2=A_1$，而第一电子激发态所属的不可约表示是 $A_1^2\otimes B_1^2\otimes B_2\otimes B_1=A_2$。由于 $A_1\otimes A_2=A_2$，同时跃迁偶极矩所属的不可约表示分别是 $\mu_x\in B_1$，$\mu_y\in B_2$，$\mu_z\in A_1$，没有 A_2 表示，所以 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁是禁阻的。

再以反式丁二烯为例。反式丁二烯的 π 分子轨道是：

$$\psi_1=0.3717\phi_1+0.6015\phi_2+0.6015\phi_3+0.3717\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3715\phi_3 - 0.6015\phi_4$$
$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$
$$\psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \qquad (1.5.2)$$

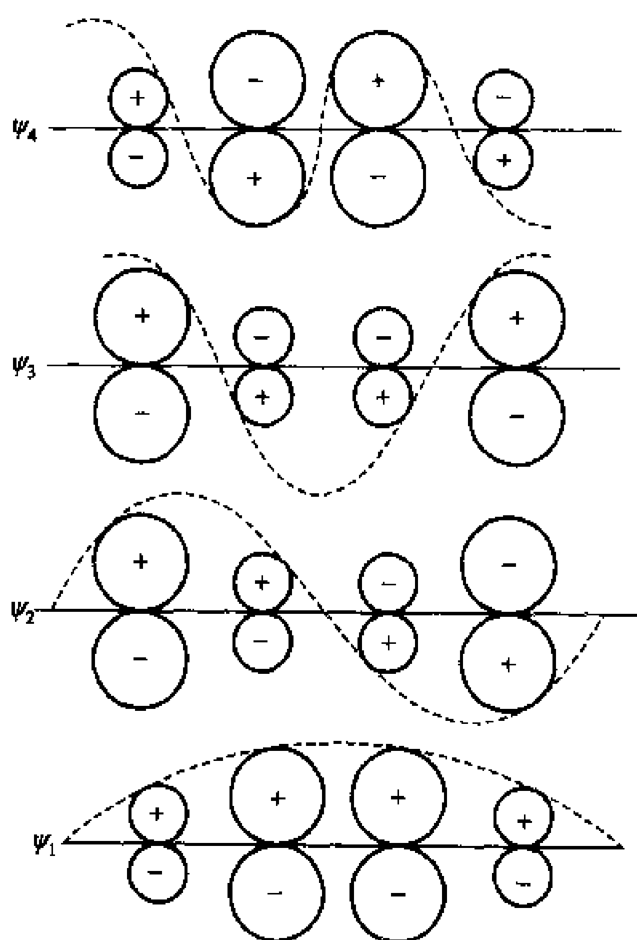


图 1.5.1 丁二烯分子轨道

反式丁二烯属于 C_{2h}点群，其特征标表如下：

C_{2h}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(x)$	$\hat{i}$	$\hat{\sigma}(yz)$	
A_g	1	1	1	1	
A_u	1	1	-1	-1	x
B_g	1	-1	1	-1	
B_u	1	-1	-1	1	$x+iy$

所以，上述四个分子轨道所属的不可约表示分别是：$\psi_1 \in A_u$，$\psi_2 \in B_g$，$\psi_3 \in A_u$，$\psi_4 \in B_g$。当反式丁二烯分子处在基态时，其电子排布是 $\psi_{基态} = \psi_1^2\psi_2^2$。按照直积原理，电子基态所属的不可约表示是 $A_u \otimes A_u \otimes B_g \otimes B_g = A_g$。当有一个电子从 ψ_2 跃迁到 ψ_3，激发态的电子组态是 $\psi_{激发态} = \psi_1^2\psi_2^1\psi_3^1$，相应的不可约表示是

$A_u \otimes A_u \otimes B_g \otimes A_u = B_u$。于是，跃迁矩阵元所属的不可约表示分别是：

$$\int \psi^*_{基态} \mu_x \psi_{激发态} \mathrm{d}x \in A_g \otimes A_u \otimes B_u = B_g$$

$$\int \psi^*_{基态} \mu_y \psi_{激发态} \mathrm{d}y \in A_g \otimes B_u \otimes B_u = A_g$$

$$\int \psi^*_{基态} \mu_z \psi_{激发态} \mathrm{d}z \in A_g \otimes B_u \otimes B_u = A_g \tag{1.5.3}$$

所以，上述跃迁会产生紫外光谱。

1.5.3 电子光谱的精细结构——电子振转光谱

由于振动和转动能级的能量差比电子能级小得多，电子能级之间的跃迁一定会伴随有振动能级和转动能级的跃迁，所以电子光谱是由许多振动谱带组成的谱带系。当考虑到电子谱带中的振动结构时，不同电子态之间的跃迁不再受到振动量子数 υ 变化的限制（$\Delta\upsilon = \pm 1$ 只在同一电子态的振动跃迁中才有作用）。在考虑了电子态和振动态跃迁以后，谱项能量是：

$$E = E_e + (\upsilon + \frac{1}{2})hc\tilde{\nu}_0 - (\upsilon + \frac{1}{2})^2 hc\chi\tilde{\nu}_0 \tag{1.5.4}$$

低能级 E' 向高能级 E'' 跃迁所吸收光子的波数是：

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_e + \left[(\upsilon' + \frac{1}{2})\tilde{\nu}'_0 - (\upsilon' + \frac{1}{2})^2 \chi'\tilde{\nu}'_0\right] - \left[(\upsilon'' + \frac{1}{2})\tilde{\nu}''_0 - (\upsilon'' + \frac{1}{2})^2 \chi''\tilde{\nu}''_0\right] \\ &= \tilde{\nu}_{00} + (a'\upsilon' - b'\upsilon'^2) - (a''\upsilon'' - b''\upsilon''^2)\end{aligned} \tag{1.5.5}$$

其中

$$\tilde{\nu}_{00} = \tilde{\nu}_e + \left(\frac{1}{2}\tilde{\nu}'_0 - \frac{1}{4}\tilde{\nu}'_0\chi'\right) - \left(\frac{1}{2}\tilde{\nu}''_0 - \frac{1}{4}\tilde{\nu}''_0\chi''\right) \tag{1.5.6}$$

$$a' = \tilde{\nu}'_0 - \tilde{\nu}'_0\chi' \qquad b' = \tilde{\nu}'_0\chi' \tag{1.5.7}$$

$$a'' = \tilde{\nu}''_0 - \tilde{\nu}''_0\chi'' \qquad b'' = \tilde{\nu}''_0\chi'' \tag{1.5.8}$$

从固定 υ' 到不同 υ'' 的跃迁称为 υ'' 进行式谱带系，其频率为 $\tilde{\nu}_{\upsilon''} = \tilde{\nu}_{\upsilon'} - (a''\upsilon'' - b''\upsilon''^2)$。从固定 υ'' 到不同 υ' 的跃迁称为 υ' 进行式谱带系，频率为 $\tilde{\nu}_{\upsilon'} = \tilde{\nu}_{\upsilon''} - (a'\upsilon' - b'\upsilon'^2)$。常温下，分子通常在电子基态上的振动基态，所以，从 $\upsilon'' = 0$ 到 υ' 的进行式谱带系具有最大的强度，被称为零谱带系。

从实验数据可以拟合出常数 a'、b'、a'' 和 b''，再算出基态和激发态的频率 $\tilde{\nu}'_0$ 和 $\tilde{\nu}''_0$。从频率数据可以得到相应电子态的力常数 k。

1.5.4　富兰克－康顿原理

由于电子跃迁是个极其快速的过程，该过程大约在飞秒(10^{-15}s，fs)的量级完成，较分子的振动周期(通常是皮秒量级，即10^{-12}s，ps)快得多。在这一过程中电子的状态虽然有所改变，但是，分子中原子核的变化来不及在如此短暂的时间内跟上，所以可以认为电子能级的跃迁过程中核间距是保持不变的，表现在势能曲线图上就是垂直跃迁(见图 1.5.2)。该原理称为富兰克－康顿(Frank－Condon)原理。

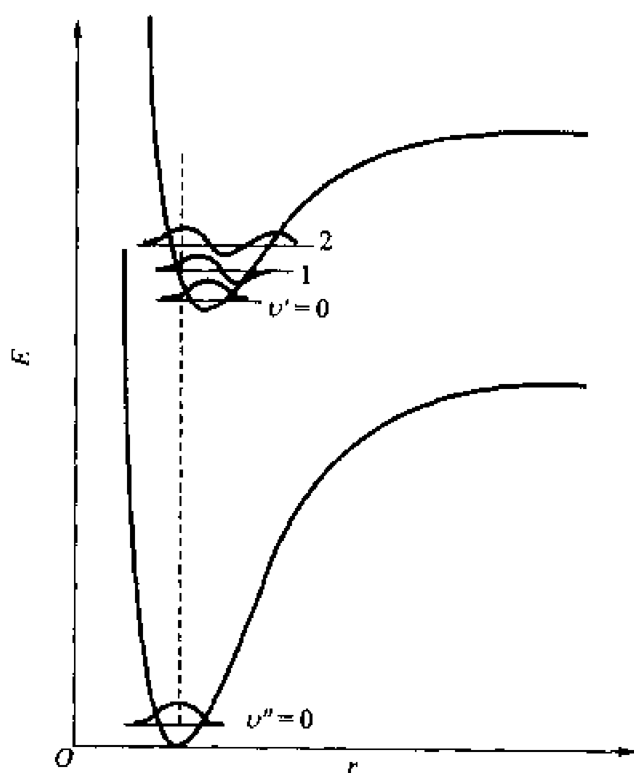


图 1.5.2　富兰克－康顿原理

由于在一般情况下，按照统计热力学的规律，分子在电子基态 $\upsilon=0$ 的概率最大。所以吸收光谱中电子激发态上和 $\upsilon=0$ 垂直对应的 υ'带的强度最大，称为零谱带系。零谱带系的分布有三种典型情况(见图 1.5.3)：(a) $\upsilon'=0$ 的谱带最强，随 υ'增加而减小；(b) 谱带强度开始时随 υ'增大而增加，到达一极大值以后又随 υ'的增加而减小；(c) $\upsilon'=0$ 的强度弱，随 υ'增加而增大，直到连续谱。富兰克－康顿原理成功地解释了零谱带系的上述强度分布特征。第一种情况是由于上下电子能级的最低点的位置相近，垂直跃迁发生在 $\upsilon=0$ 到 $\upsilon'=0$ 之间。所以 $\upsilon'=0$ 的谱线最强。而从 υ 到$\upsilon'>0$ 的跃迁较困难，所以，随 υ'增大，谱线强度迅速下降；第二种情况是由于上下两个电子态的能量最低点不重合，上面势

能面的平衡核间距较大，所以和 v 垂直对应的 v' 的谱线强度最大，而两侧的强度依次下降；第三种情况中从基电子态向电子激发态的垂直跃迁已经到达了电子激发态的解离状态。所以谱带的一端成连续谱。

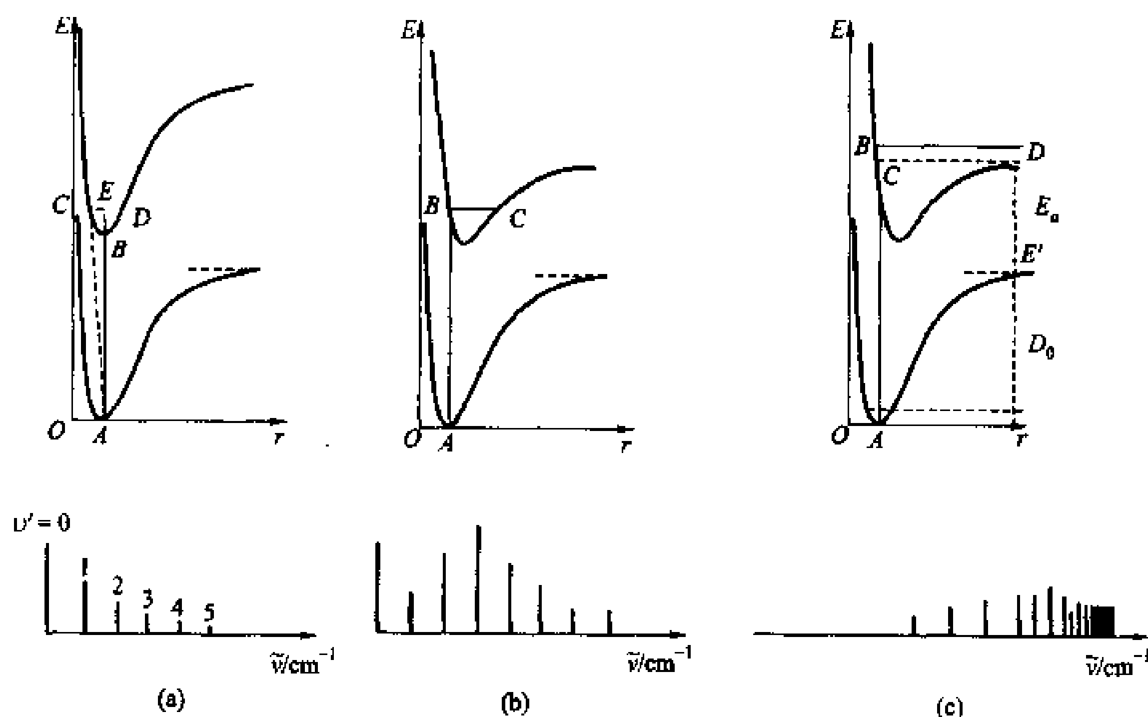


图 1.5.3 零谱带系的分布及其富兰克－康顿解释

1.5.5 多原子分子电子光谱

多原子分子电子能级（谱项）是以分子和分子轨道的点群对称性符号来表示的。例如，X^1A_1，A^1B_2，a^3A_2，…等等。许多电子激发态的跃迁会使分子中某些较弱的化学键断裂，所以分子的电子光谱中较多研究的是吸收光谱，其主要吸收区域在紫外区。近年来，仪器设备的发展使分子发射光谱（即荧光和磷光光谱）的研究逐渐普及起来。这些光谱的产生机制是这样的：物质吸收了外界辐射中与它本身特征频率相同的光子后，从低能级激发到较高的能级，从而产生相应的吸收光谱，这一过程的选律是 $\Delta S=0$；另一方面，较高能级上的分子在很短时间内以非辐射形式释放掉一部分能量，弛豫到第一电子激发态的零振动态，然后再由此下降到电子基态上的不同振动态，同时发出荧光，这一过程的选律是 $\Delta S=0$；如果下降到第一电子激发态零振动态上的分子不直接降落到基态，而是通过另外一次非辐射跃迁转入三重态能级，在此稍作停留以后再放出光能，回到电子基态的各振动态，此时发出的光被称为磷光，该过程的选律是 $\Delta S\neq 0$。

多原子分子电子光谱的研究对象主要是有机化合物，而有机化合物中价电

子的种类只有成键的 σ 电子和 π 电子及未参加成键的 n 电子(即孤对电子)。而且它们所能跃迁的轨道只有 σ^* 和 π^*,所以能够检测到的信号主要有以下几种:饱和烃类化合物,只产生 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁,其光谱带多位于远紫外区($\lambda<150$ nm);不饱和烃中由于存在着双键和三键,所以它们会产生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,该跃迁所需能量较小,光谱出现在紫外区(150~200 nm);分子中有孤对电子时,会发生近紫外区(约 200 nm)的 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。当有机化合物中存在多个 π 键共轭时,共轭效应将使最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能量差减小。参与共轭的双键越多,HOMO 和 LUMO 之间的能量差越小,从而导致电子光谱的红移现象。而无机化合物中有紫外可见电子光谱的主要有过渡金属离子和它们的配位化合物,主要有以下几种类型:

(1) 由于中央金属原子或离子的 d 轨道分裂而引起的 d→d 跃迁。

(2) 许多 d→d 跃迁由于同时伴随有中央离子和配体之间的电荷转移,跃迁偶极矩较大,表现出较强的吸收性,称为电荷转移光谱。电荷转移光谱一般有较强的吸收系数。

(3) 配体内部的电子跃迁而产生的光谱。

§1.6 拉曼光谱

1.6.1 拉曼散射效应

光子和分子碰撞过程中,除了被分子吸收以外,还会发生散射。由于碰撞方式不同,光子和分子之间会有多种散射形式。

1. 弹性碰撞

弹性碰撞是光子和分子之间没有能量交换,只是改变了光子的运动方向,$\nu_{散射}=\nu_{入射}$,在光谱上称为瑞利(Rayleigh)散射。瑞利散射在光谱上给出了一条与入射频率相同的很强散射谱线,就是瑞利线,其强度大约是入射线的 10^{-5}。

2. 非弹性碰撞

光子和分子之间在碰撞时发生了能量交换,这不仅使光子改变了其运动方向,也改变了其能量,使散射频率和入射频率不同 $\nu_{散射}\neq\nu_{入射}$。这种散射在光谱上被称为拉曼散射,强度大约是入射线的 10^{-7}。

由于散射线的强度很低,所以为了排除入射光的干扰,拉曼散射一般在入射线的垂直方向检测。散射谱线的排列方式是围绕着瑞利线而对称的。在拉曼散射中 $\nu_{散射}<\nu_{入射}$ 的散射线被称为斯托克斯(Stokes)线;而 $\nu_{散射}>\nu_{入射}$ 的散射线被称为反斯托克斯线。前者是分子吸收能量跃迁到较高能级,后者是分子放出能量跃迁到较低能级。由于常温下分子通常都处在振动基态,所以,拉曼散射中

以斯托克斯线为主,反斯托克斯线的强度很低,一般很难观察到。斯托克斯线和反斯托克斯线统称为拉曼(Raman)光谱。这是印度物理学家拉曼在 1928 年研究苯的光散射时发现的,并因此获得了 1930 年诺贝尔物理学奖。

拉曼光谱和吸收光谱的一个很大差异在于,吸收光谱中光子的能量必须等于分子的某两个能级之间的能量差,这样光子才能被分子有效吸收,而拉曼光谱中入射光子的频率和分子跃迁所涉及的能量差之间并没有确定的关系。拉曼光谱是通过测定散射光相对于入射光频率的变化来获取分子内部结构信息的,频率的移动幅度大小取决于分子的能级特征。原理上讲,拉曼光谱对入射光的频率并没有什么特殊的要求。但是,在实际应用时,却常常使用能量较高的紫外或可见光源,这样相当于把原来在红外或远红外区域检测的光谱移到了紫外或可见区来研究。

1.6.2 拉曼光谱选律及其与红外光谱的互补性

由于拉曼散射所涉及的也主要是分子的振动能级和转动能级,所以它和红外光谱有相同的对象范围。不同的是,从微观角度看,红外光谱来源于分子的固有偶极矩,而散射光谱来源子分子的感生偶极矩。感生偶极矩与分子的极化率和电场强度有关:

$$\boldsymbol{P} = \alpha \boldsymbol{E} \tag{1.6.1}$$

所以它的选律取决于分子运动方向上极化率(可看成是偶极矩的平方)的改变,即取决于跃迁矩阵元:

$$(\alpha)_{ij} = \int \psi_i^* \alpha \psi_j \mathrm{d}\tau \tag{1.6.2}$$

α 是坐标的二元积函数(偶极矩是坐标的一次函数)。在跃迁矩阵元中插入激发态的完备基函数 $\sum_d |c_d|^2 \int \psi_d^* \psi_d \mathrm{d}\tau = 1$,有

$$(\alpha)_{ij} = \sum_d |c_d|^2 \int (\psi_i^* \mu_{id}^* \psi_d^*)(\psi_d \mu_{dj} \psi_j) \mathrm{d}\tau \tag{1.6.3}$$

式(1.6.3)积分中的前一个括号可以看成是分子从初态 ψ_i 到激发中介态 ψ_d 的吸收跃迁,而后一个括号则可以看作是激发中介态 ψ_d 到终态 ψ_j 的发射跃迁。所以从机制上讲,红外光谱是单光子吸收过程,而拉曼光谱则可以看成是一个吸收一发射双光子过程。

拉曼光谱和红外光谱有互补性,分子的有些跃迁过程没有红外活性,但却有拉曼活性,而另外一些跃迁过程有红外活性,却没有拉曼活性。也有些跃迁虽然同时具有两种光谱活性,但是由于强度的关系,它在一种谱中可能比在另外一种

谱中更容易看到。例如 CO_2 所有可能的跃迁有四种，分别是 Q_1，Q_2，Q_3 和 Q_4（见图 1.6.1）。这些振动方式在群论中可以归结到 Σ_g^+、Σ_u^+ 和 Π_u 四种不可约表示（其中 Π_u 是两重简并的），其中 Σ_u^+ 和 Π_u 有红外活性，而 Σ_g^+ 有拉曼活性。这一特点使得拉曼光谱成为红外光谱的重要补充。如同核双原子分子，由于其偶极矩为零，所以没有红外光谱。但是它的伸缩振动会产生拉曼光谱，我们可以通过拉曼光谱来测定它们的平衡核间距和振动基频及力常数等。

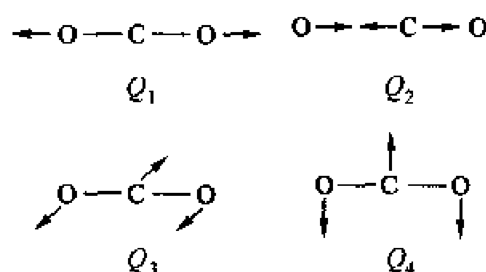


图 1.6.1 CO_2 简正振动模式示意图

1.6.3 转动拉曼光谱

和偶极矩一样，分子的极化率也可以化成三个相互垂直分量的矢量和。由于双原子分子的三个分量各不相同，所以在转动过程中，整个分子的极化率会有所变化。这样，无论同核还是异核双原子分子，都有转动拉曼光谱。转动能级（谱项）是：

$$F(J) = BJ(J+1) \tag{1.6.4}$$

转动拉曼光谱选律是 $\Delta J = 0, \pm 2$。当 $\Delta J = 0$ 时，是 $\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0$的瑞利线，称为 Q 支谱线；当 $\Delta J = -2$ 时，谱线是 $\tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_0 + 4B(J+3/2)$的 O 支；而当 $\Delta J = 2$ 时，谱线是 S 支，频率符合 $\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_0 - 4B(J+3/2)$。谱线的频率移动可以用下列统一公式来表示：$\Delta\tilde{\nu} = \pm 4B(J+3/2)$，这和经验公式 $\Delta\tilde{\nu} = \pm P(m+3/2)$是一致的。上述计算公式意味着转动拉曼光谱是由入射线（Q 支）两端一系列间隔为 $4B$ 的等距离线组成（$J=1$ 的谱线到 $\tilde{\nu}_0$的间距是 $6B$），其谱线的波长和入射线的频率有关。按照统计热力学的规律，室温下分子在许多个转动能级上都有分布，所以上述 O、Q、S 各支带谱线在拉曼光谱中都会出现。多原子分子中，除球对称分子（它的三个极化率分量相同）外都有转动拉曼光谱。用转动拉曼光谱可以先求得转动常数 B，再算出平衡核间距 r_0。由于转动能级的间隔较小，所以 $\Delta\tilde{\nu}$ 也较小，称为小拉曼位移。

1.6.4 振动拉曼光谱

对任何分子而言，在振动时，其极化率将发生如下变化：

$$\alpha = \alpha_0 + \beta(r - r_0) \tag{1.6.5}$$

所以任何分子都有振动拉曼光谱。和纯振动光谱一样，振动能级（谱项）是：

$$G(v)=(v+1/2)\tilde{\nu}_0-(v+1/2)^2\chi\tilde{\nu}_0 \tag{1.6.6}$$

振动拉曼光谱的选律是：对简谐振子模型，$\Delta v=\pm1$；对非简谐振子 $\Delta v=\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$。由于室温下大多数分子都在振动基态，所以跃迁主要发生在 $v=0\to v=1$；只有少量发生在 $v=0\to v=2$ 或 $v-1\to v=0$，而且它们的强度比 0→1 跃迁弱得多。所以下面主要讨论 0→1 的振动跃迁。0→1 的跃迁频率位移（以波数表示）是 $\Delta\tilde{\nu}=(1-2\chi)\tilde{\nu}_0$，这被称为大拉曼位移。大拉曼位移在数值上等于红外光谱的基本振动频率，但两者作用机理完全不同。大拉曼位移来源于分子对光子的非弹性碰撞，它的数值大小和入射光的频率无关，而是取决于分子的性质。通常从拉曼振动光谱的实验数据中求出 χ 和 $\tilde{\nu}_0$，再得到力常数 k 和解离能 D_0 等结构数据。

若仪器的分辨率较高，可进一步观察到振动拉曼光谱的精细结构（即振转拉曼光谱）。振转拉曼光谱的跃迁选律是 $\Delta v=\pm1,\Delta J=0,\pm2$。$\Delta J=0$ 时，是 Q 支谱线，频率位移为 $\Delta\tilde{\nu}_Q=(1-2\chi)\tilde{\nu}_0$，就是纯振动光谱的大拉曼位移。当 $\Delta J=-2$ 时，为 O 支谱线。频率位移是 $\Delta\tilde{\nu}_P=(1-2\chi)\tilde{\nu}_0-4B(J+3/2)$。$\Delta J=2$ 时，出现 S 支谱线。频率位移是：$\Delta\tilde{\nu}_S=(1-2\chi)\tilde{\nu}_0+4B(J+3/2)$。它们可以用一个统一的公式来描写：

$$\Delta\tilde{\nu}=(1-2\chi)\tilde{\nu}_0\pm4B(J+3/2) \tag{1.6.7}$$

和双原子分子振转红外光谱的一个重要差别在于，振转红外光谱没有 Q 支，而振转拉曼光谱却有 Q 支，且 Q 支是最强的。

多原子分子的正则振动模式中只有少数几个有拉曼光学活性。对每个正则振动，是否有拉曼活性或红外活性，可以通过查阅正则振动模式点群对称性的特征标表来解决。

1.6.5 共振拉曼光谱

前面所介绍的拉曼光谱都是建立在分子自发拉曼效应的基础上，称为普通拉曼光谱。但是自发拉曼效应存在着一个最大的弱点，就是散射强度太低，一般只有瑞利散射的 $10^{-3}\sim10^{-6}$。如果使用汞弧灯作为激发光源，曝光时间将长达数小时甚至数十天。这成为拉曼光谱被广泛应用的一个主要障碍，而设法增强光源的强度也成为相当一段时间内光谱工作者努力的方向。20 世纪 60 年代，依赖于激光的出现，发展了激光拉曼光谱技术。和早期的光源相比较，激光具有输出功率大，能量集中，单色性好，相干性强等优点，从而使拉曼光谱的谱线强度得到了极大的增强（最大可以增加到原来的 10^6 倍）。

增强散射的另外一个途径是改变激发光的频率，使之接近或落在分子的电子吸收光谱带内。这将使某些拉曼谱带的强度得以大大增强（$10^2\sim10^4$ 倍），而

形成共振拉曼效应(Resonance Raman effect)。20 世纪 70 年代以后,可调谐激光器的发展,使我们可以很方便地选择合适的激发线,以利用共振拉曼效应观测拉曼光谱,使共振拉曼光谱成为拉曼光谱最常用的一种技术,并在生物化学、无机络合物(特别是过渡金属络合物)等领域的研究中发挥了很大作用。

前面曾经提到,拉曼过程可以看成是一个双光子过程。从微观角度理解,相当于分子吸收了光子以后先跃迁到一个中间态,再从这个中间态自发散射出光子。这一点从拉曼光谱的跃迁矩阵元$(\alpha)_{ij}$可以看出。由式(1.6.3)可知跃迁矩阵元$(\alpha)_{ij}$亦可写作:

$$(\alpha)_{ij} = \int \psi_i^* \alpha \psi_j \mathrm{d}\tau = \sum_d |c_d|^2 \int (\psi_i^* \mu_{id} \psi_d)(\psi_d^* \mu_{dj} \psi_j) \mathrm{d}\tau \qquad (1.6.8)$$

ψ_d 是中间态的波函数。在普通拉曼光谱中,这个中间态不是分子的本征态(通常是个虚拟态),使得吸收和散射的概率都很小。所以普通拉曼光谱的散射强度很低;而在共振拉曼光谱中,由于激发光源频率落在被照射分子的某一电子吸收带以内,分子吸收了该频率的光子以后就跃迁到了电子激发态上,使原来的虚拟态 ψ_d 变成了本征态,从而大大增加了分子对入射光的吸收强度。处在电子激发态上的分子具有很高的能量,不稳定,会通过自发辐射的形式跃迁回到电子基态上不同的振动态。入射频率和散射频率的能量差反映了分子内部的结构信息。

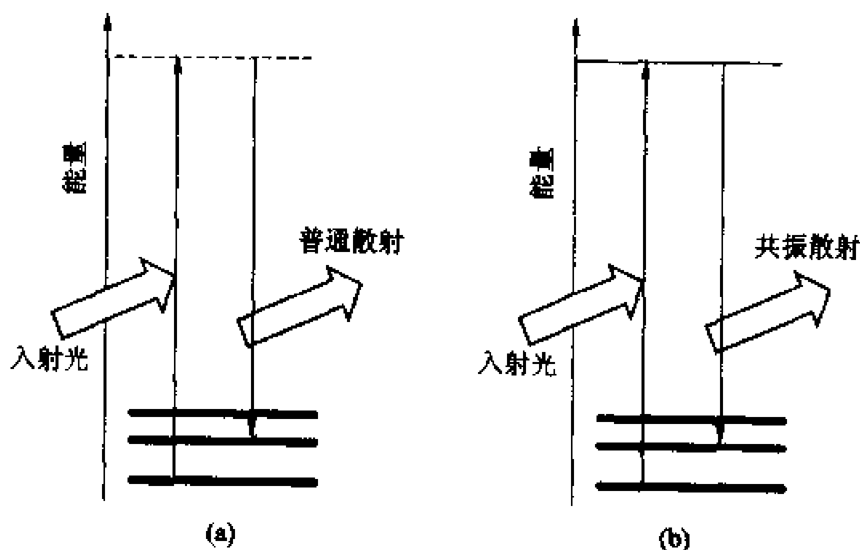


图 1.6.2 共振拉曼光谱原理示意图

共振拉曼光谱的实验技术,和普通拉曼光谱基本相同。但是也有一些特殊的方面:

(1) 要求光源的频率(主要在紫外和可见区)可调谐,以方便地选择任意的

激发频率,实现电子态的共振;

(2) 激发光源的谱线强度要尽可能窄,单色性要好;

(3) 激发光要尽可能强和汇聚,以减少样品对散射光的吸收损耗;

(4) 光谱分析器要高灵敏度和高分辨率。

除了上述拉曼光谱技术外,激光的高强度和高功率,也促进了受激拉曼技术的发展,开辟了非线性拉曼光谱的新领域,发现了相干反斯托克斯拉曼散射和拉曼诱导克尔(Kerr)效应等新现象。

此外由于荧光的干扰,大多数有机化合物都难以得到理想的拉曼光谱图。激光照射产生的热效应也使得相当数量的有机和生物样品分解而难以检测其拉曼光谱。最近几年,快速傅里叶(Fourier)变换技术的发展,已经可以制造出傅里叶变换(Fourier - transform FT)拉曼光谱仪。由于这类仪器使用红外激光激发样品,解除了荧光对拉曼光谱的干扰,使更多的化合物能够得到满意的拉曼光谱,同时分辨率和精度也大大提高。FT - 拉曼已经显示出其良好的潜质。

§1.7 光谱的动力学性质——瞬态光谱

前面所介绍的内容是光场和分子体系稳态相互作用时的光谱效应,即考察的是分子体系从无光场时的热平衡状态转变为有光场时形成的新平衡状态以后的情形,或者说考察的是光场和分子在相当长时间内相互作用的结果。随着高纯度相干激光技术的发展,人们已经不满足于仅仅停留在对平衡态体系的观察上,而将更多的注意力转到了当分子体系在旧平衡态被打破到新平衡态建立之间,由于受到光场扰动所出现的光谱效应。通常这种光谱效应呈现的时间比分子的弛豫时间还要短,一般在纳秒甚至纳秒以下。所以,在过去相当长的时间内要观察这样一种光学瞬态现象存在着相当大的困难。

最近,超短脉冲技术的发展,为开展这方面的实验研究提供了可能。特别是20世纪80年代中期以来,以碰撞锁模染料激光器和掺钛蓝宝石激光器为代表的飞秒脉冲技术的发展,为人们打开了一个超快过程的全新世界,导致了大量的新现象、新规律、新机理和新方法的发现。采用不同的激励和探测技术,已经可以对分子之间的能量转移、液体中分子的取向弛豫、电子在分子中的内部转移及系统之间的交叉转移等超快过程在飞秒时间量级上开展研究。这方面的重大突破,为人类实现实时追踪和检测化学反应的动态过程并最终实现对化学反应的微观控制创造了条件。高时域分辨光谱已经成为近期分子光谱领域一个极其活跃的重要发展方向,并带动了飞秒时间分辨的光谱和电子显微镜等一系列新技术的诞生和发展。1999年瑞典皇家科学院为了表彰美籍埃及科学家泽威尔(Zewail)多年来在飞秒光谱领域的开创性工作,授予他当年诺贝尔化学奖。

1.7.1 含时薛定谔方程

前面所有的分子光谱理论的处理对象都是处在平衡状态的分子，分子体系都是哈密顿算符的本征函数。所以，它们都可以用定态薛定谔方程来处理。但是，瞬时光谱测量是在极短的时间内（一般在 10^{-12}s 以下），分子从旧平衡打破到新平衡建立过程中体系的光谱效应。在这一极短的时间内，分子不是处在能量算符的本征态，所以，相应的光谱效应也是时间的函数，它不能用定态薛定谔方程，而只能用含时薛定谔方程来描述。

分子的含时薛定谔方程是：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(t) \tag{1.7.1}$$

体系的哈密顿$\hat{H}$可以写成未受微扰的哈密顿$\hat{H}_0$和微扰哈密顿$\hat{H}'$之和。和前面所介绍的稳态光谱相同，在电偶极近似下，$\hat{H}' = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}(t)$。以最简单的两电子态的分子体系为例，薛定谔方程的具体形式是：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\begin{bmatrix}\Psi_g(t)\\ \Psi_d(t)\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\hat{H}_0 & -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}(t)\\ -\boldsymbol{\mu}^*\cdot\boldsymbol{E}^*(t) & \hat{H}_0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\Psi_g(t)\\ \Psi_d(t)\end{bmatrix} \tag{1.7.2}$$

其中 $\Psi_g(t)$和 $\Psi_d(t)$分别是电子基态和电子激发态上的波函数。对比较弱的激光场，上述方程可展开为

$$\Psi_g(t) = \mathrm{e}^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}\Psi_g(0) \tag{1.7.3}$$

$$\Psi_d(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{-i\hat{H}_0(t-t')/\hbar}[-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}(t')]\Psi_g(t') \tag{1.7.4}$$

其中 $\Psi_g(0)$是开始时电子基态的波函数。$\exp[-i\hat{H}_0(t-t')/\hbar]$被称为演化算符，它将使体系从 t'时刻演化到t 时刻。在已知分子势能函数的情况下，用数值方法可以算出不同时刻的 $\Psi_g(t)$和 $\Psi_d(t)$。和稳态光谱相仿，$\Psi_d(t)$对跃迁初态 $\psi_g(0)$的重叠积分$\int \Psi_d^*(t)[\boldsymbol{\mu}\cdot E(t)]\Psi_g(0)\mathrm{d}\tau$ 决定了瞬态吸收光谱的跃迁概率，而 $\Psi_d(t)$对跃迁终态 Ψ_f 的重叠积分$\int \Psi_f^*[\boldsymbol{\mu}\cdot E^*(t)]\Psi_d(t)\mathrm{d}\tau$ 决定了瞬态发射光谱的跃迁概率。在常规光谱中（即用连续波作光源），上述跃迁矩阵元是（或近似是）一个常数，而在超短脉冲为激发光源时，跃迁矩阵元则是时间的函数。将瞬态光谱信号对时间积分后得到的结果，就是前面所介绍的稳态光谱。

就现在已经获得的结果中，发现超短脉冲激发的瞬态光谱表现出了许多和传统光谱截然不同的性质，成为一种非线性光谱。以脉冲激发的拉曼光谱为例，当脉冲的时间宽度足够长时，拉曼光谱的散射峰和我们已经熟悉的一样，随人射

频率的改变而线性变化。但是当脉冲宽度短到一定限度后，情况发生了很大的变化。散射峰的位置在电子共振频率附近的一定范围中不再随入射频率而线性改变，而是几乎不发生移动。并且，由于测不准关系的明显作用，散射线也不再像普通拉曼那样尖锐，而是变得非常平宽。

1.7.2 时间分辨光谱测量

时间分辨光谱测量技术有多种，这里以测量分子的激发态寿命为例，介绍一下它的基本原理。目前测量分子激发态寿命主要有两种方法：一种是采用条纹相机直接测量分子激发态的荧光寿命，这种方法简单直接，一般分辨率在几个皮秒，在经过特殊设计以后，装置的分辨率可达到 0.1 ps 以下，缺点是价格比较昂贵。另外一种是采用泵浦－探测方法测量分子被漂白后吸收率的恢复时间。

用条纹相机技术测量荧光寿命，装置包括做激励用的激光脉冲、样品、将样品所发荧光投射到条纹相机上去的聚光透镜和合适的滤光片，而且可以在一次单发射中测量寿命。条纹相机可以同时测量如超短脉冲的脉冲波形（脉宽）及光谱。

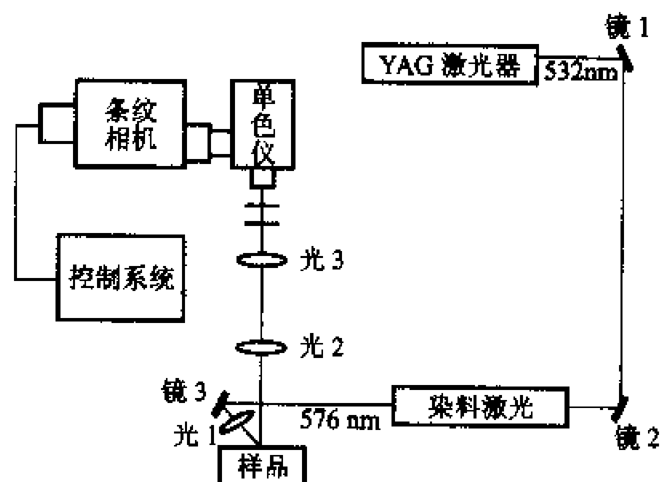


图 1.7.1 时间分辨荧光谱的实验装置示意图

图 1.7.1 为时间分辨荧光测量装置示意图。主动锁模 YAG 激光器产生 1.06 μm 激光超短脉冲，脉宽为 80 ps，重复频率为 82 MHz。经倍频后产生 532 nm 的绿光，去同步泵浦腔倒空方式运行的染料激光器，使其最终产生我们所需要的激发分子荧光的激光超短脉冲（波长为 576 nm，脉宽为 25 ps，重复频率为 4 MHz）。激光经过发射镜镜 3 聚焦在样品上，使其产生荧光。荧光经透镜会聚后，通过滤光片 F 滤掉泵浦光，进入单色仪，用条纹相机检测，通过计算机控制，可以同时测量样品在不同波段的荧光寿命，以及荧光光谱。

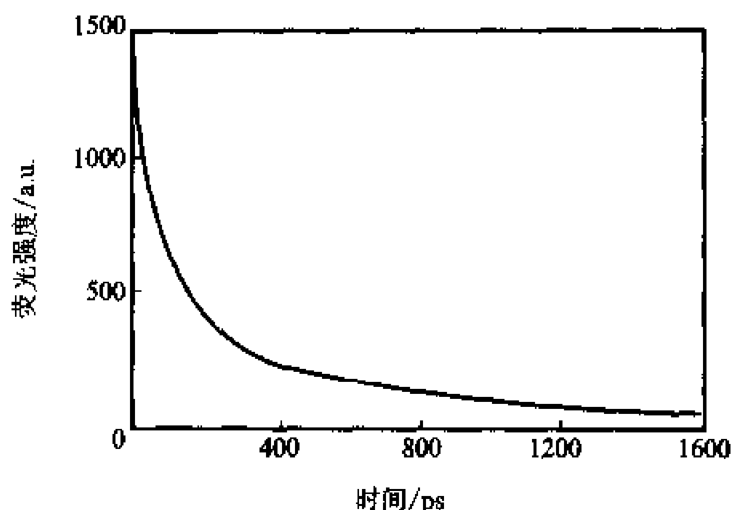


图 1.7.2　半花菁 LB 膜的时间分辨荧光曲线图

图 1.7.2 是一个典型有机分子在制成 LB 膜后的荧光衰减曲线。图中的实线是理论拟合曲线。很明显,该曲线由两部分组成,一部分为分子聚集体引起的快速衰减过程大约为 100 ps,另一部分为单体分子引起的慢变化过程大约为 1 ns。实现该实验,要求分子荧光寿命远大于激发脉冲宽度。当分子的荧光寿命很短时,就必须使用脉宽更小的激光器(如含钛蓝宝石飞秒脉冲激光器),以减小系统误差。还有一点必须强调的是,激发脉冲的波长应处在分子的吸收峰附近,以便获得较强的荧光信号。

采用条纹相机方法测量分子的激发态寿命,虽然直接,但由于条纹相机价格昂贵,普通实验室难以承受。现在更普遍的方法是利用泵浦－探测方法来测量分子在被激发后对探测光的吸收率随泵浦光和探测光之间的延迟时间变化关系来获得分子激发态寿命。

图 1.7.3 给出了典型的用于时间分辨光谱测量的实验装置示意图,入射脉冲来自于被动锁模的红宝石激光器,脉宽为 2 ps,脉冲能量为 0.2 mJ。重复频率是可变的。产生的脉冲为 TEM 的空间模,很容易聚焦到近于衍射极限。

X 射线脉冲列在一个经改装的迈克尔干涉仪中分为两束(探测光和泵浦光),探测光的强度比泵浦光弱(约为 1/10),泵浦光束单独通过一个间接斩波器,以便提供给锁相放大器一个同步参考信号。用一个步进电机来控制干涉仪上精密丝杆的转动,改变干涉仪上反射镜的位置,即改变泵浦光束的光程,从而改变泵浦与探测光束之间的相对延迟。步进电机还为进行数据储存和平均的多路分析器进行定标。泵浦光和探测光经各自反射镜反射以后,相互平行,但不共线,会聚到样品中的同一点,泵浦光束在透过样品后被截止,而探测光束则进入光电倍增管,电信号由锁相放大器进行放大,其输出作为多路分析器中时间延迟的函数而记录下来。对所要求的延迟时间间隔进行多次重复扫描测量。将慢速

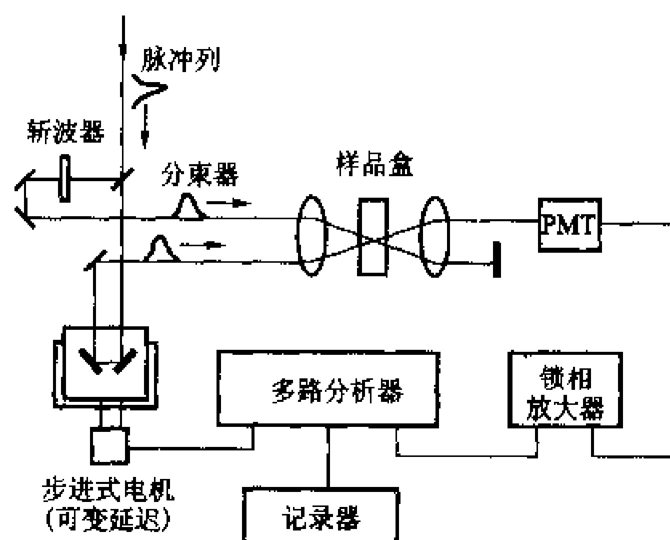


图 1.7.3 典型的时间分辨光谱测量装置示意图

飘移进行平均,消除或减少误差。

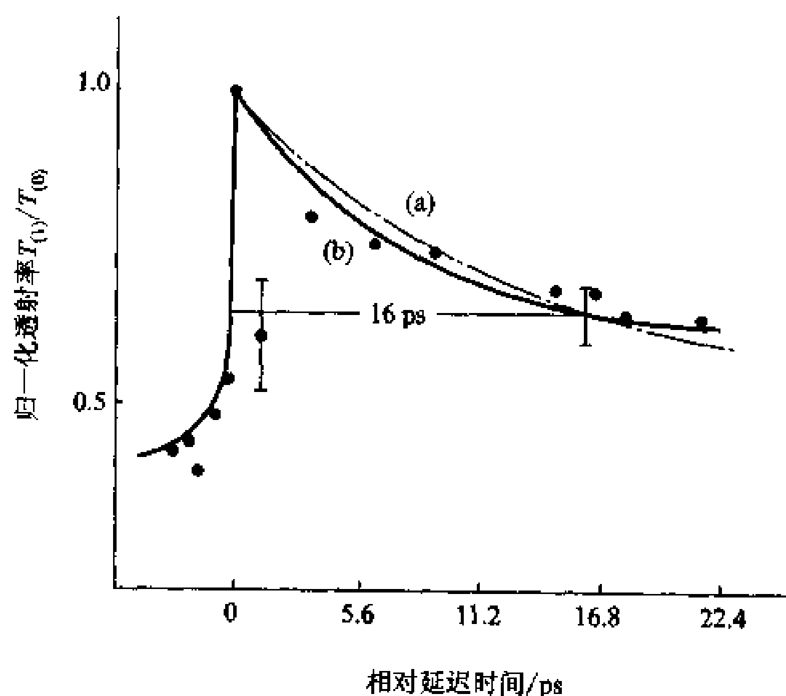


图 1.7.4 隐花菁乙醇溶液的透射率对延迟时间的关系

图 1.7.4 是隐花菁乙醇溶液的透射率对探测光束于泵浦光脉冲之间相对延迟时间的关系曲线。由图中可以求得其吸收恢复时间为 $\tau_a = 16 \pm 3$ ps,其中实线为理论曲线,表现为简单的指数特征。

随着锁模激光器的不断完善,目前人们已经可以得到短至几个飞秒的超短脉冲激光。许多过去难以开展研究的亚皮秒级的超快过程,现在都由可能通过

改进以上的实验装置来测量。当然,实验装置的难度和要求由于脉宽的进一步减小而增大。

§1.8 分子光谱的定量分析基础

分子光谱分析法是对物质进行结构分析和定量分析的重要方法之一。分子光谱的定量分析,主要是根据物质在吸收了光辐射能之后,所产生分子光谱吸收峰强度的大小,来确定物质的含量的。

但是,电磁辐射(即光辐射)与物质的相互作用,除了吸收以外,还有发射、折射、散射、部分发射和透射等多种形式。通常情况下,在分子光谱的定量分析中,为了提高分析的灵敏度,需要注意避免反射、折射、散射等与光吸收无关的辐射能量的损耗。但在拉曼光谱分析和一些特定的场合中,由于作用机制不同,光与物质分子的其他作用却恰恰是需要加以增强的。例如多重衰减全反射在红外光谱分析上就具有广泛的应用,又如测试折射率是可以用来对有机试剂进行鉴定的,特别是拉曼散射,更是一类重要的结构分析法(也包括定量分析)的基础。

1.8.1 光吸收定律——比尔定律

在分子光谱定量分析中,主要考虑的是物质的光吸收这一物质与电磁辐射的相互作用,它构成了光谱定量分析的定量基础。

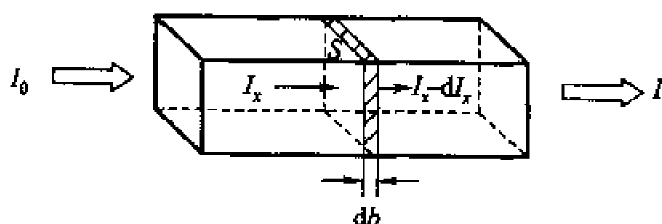


图 1.8.1 光的透射示意图

光辐射如通过透明或半透明介质,就是光的透射。但光在透射过程中常会有部分辐射被介质吸收,这就称为光的吸收,其本质是光量子与物质分子发生碰撞时的能量转移。假定光透过介质的截面为 S,厚度为 db 的物质层,吸收的光强度为 dI_x,入射光强度为 I_0,出射光强度为 I,则

$$-\mathrm{d}I_x = kI_x \tag{1.8.1}$$

这里 I_x 是辐射在介质截面 S 上的光强度,k 是光量子在与物质分子碰撞时被俘获的概率。由于每一分子都有一个对光量子的俘获截面,设其为 a,则其总俘获面积(有效面积)为 $a \cdot N$,N 为截面 S 中的分子数。因此

$$k = 有效面积/总面积 = a \cdot N/S \tag{1.8.2}$$

$$N = N_A \cdot c \cdot 10^{-3} \cdot S \cdot db \tag{1.8.3}$$

N_A 是阿伏加德罗常数，c 是物质的量浓度(单位为 mol/L)，S 是截面积(单位为 cm^2)，db 是截面厚度(单位为 cm)。所以

$$-dI_x = kI_x = (a \cdot N_A \cdot c \cdot 10^{-3} \cdot SI_x/S)db = (a \cdot N_A \cdot cI_x/1000)db \tag{1.8.4}$$

两边取积分，

$$-\int_{I_0}^{I} \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^b \frac{aN_A}{1000} c \cdot db \tag{1.8.5}$$

有

$$\ln(I_0/I) = aN_A cb/1000 \tag{1.8.6}$$

取常用对数，得

$$\lg(I_0/I) = aN_A cb/(2.303 \times 1000) = 2.64 \times 10^{20} acb \tag{1.8.7}$$

如果定义 $\lg(I_0/I)$ 为吸光度 A，$2.64 \times 10^{20} a$ 为摩尔吸收系数 κ，则(1.8.7)式为

$$A = \kappa bc \tag{1.8.8}$$

此即为光的吸收定律，式中 A 是吸光度，κ 是摩尔吸收系数，b 是吸光物质的厚度，c 为吸光物质的物质的量浓度。

光吸收定律又叫比尔(Beer)定律。1852 年比尔提出了光强度同吸收介质中吸光物质浓度之间的关系，指出“一束单色光强度的降低同入射光强度和光路中吸光微粒的数目成正比”，从而确定了光吸收与吸光物质量之间的定量关系。

在比尔定律中，κ 代表了物质吸收光辐射能力大小的一种量度，也是物质对光吸收程度的灵敏度。俘获截面 $a = \sigma\rho/3$，其中 σ 是分子的截面积，可用 X 射线衍射测定。ρ 代表跃迁概率，取值为 $\rho \leqslant 1$，$\frac{1}{3}$则是一统计常数，因此理论上可以计算不同吸光物质分子的 κ_{max}。但这里要指出的是由于 ρ 的取值不确定，它是与波长有关的，因此 a 只有在对某一特定波长的条件下才会是常数。

建立在吸光度测量基础上的光谱定量分析方法，通常又叫做光度分析法，由于吸光度 A 是与物质的浓度 c 成线性关系，因此光吸收定律是光度法定量分析的数学基础。

1.8.2 分子光谱定量分析中的定量方法

根据比尔定律 $A = \kappa bc$，由于待测物的厚度 b 是可以固定的，我们只要测得待测物质分子的摩尔吸收系数 κ 和待测物的吸光度 A，即可求得被测物质的量。

理论上每一物质分子的摩尔吸收系数是由于分子本身的特性所决定的,因此每一物质分子在某一波长的辐射下都应有自己的确定的摩尔吸收系数。

但在实际测量中,由于测量条件的变化,是很难确定一个物质的绝对不变的摩尔吸收系数(亦即灵敏度)的。通常是需借助于相对的测量才行,这就是在相同的测试条件下,同时进行已知含量的标准物质的吸光度的测量和未知待测物的吸光度的测量,然后以标准物质的摩尔吸收系数为依据来计算待测物的浓度,这种定量分析方法,通常就叫标准比较法。如果不直接计算出灵敏度而借助于线性作图的办法,从标准物质的吸光度 A 和浓度 c 的线性关系图上(此时斜率即是灵敏度)来查出被测未知物的量,这就叫做标准曲线法,这在光谱定量分析的实际测量中是被普遍采用的。

利用标准物质的对照比较,按照其不同的测试方法,又可分为外标法和内标法。

1. 外标法

外标法指的是,先配制一个或若干个标准溶液,即含有已知量的标准待测物的溶液,在相同实验条件下测量各标准溶液的吸光度,然后再测量未知待测物的吸光度,并进行相互比较,即可求得被测物质的含量。

如测得某物质一个标准溶液的吸光度为 A_s,其浓度已知为 C_s,得

$$A_s = \kappa_s b c_s \tag{1.8.9}$$

又测得该物质待测物溶液的吸光度 A_x,得

$$A_x = \kappa_x b c_x \tag{1.8.10}$$

由于 $\kappa_s = \kappa_x$,在相同的测试条件下,同一物质的摩尔吸收系数不变,式(1.8.10)除以式(1.8.9),则得

$$c_x = A_x c_s / A_s \tag{1.8.11}$$

如果采用系列标准溶液,则根据式(1.8.9)可求得 $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \cdots$,最终可计算出平均值 $\bar{\kappa}$,并以此来进行待测物含量的计算。在实验操作中,为了避免繁复的计算,通常是采用标准曲线法。即将系列标准溶液的 A 对 c 作图,得到标准曲线,当 $b = 1\text{m}$ 时,其斜率即是 $\bar{\kappa}$,然后再用待测物的 A_x 从标准曲线上查得 c_x。

以上介绍的均是单组分的定量分析。对于混合组分的光谱定量分析,必须满足各组分的吸光度具有加和性这一要求,在这一前提下,即可进行最小二乘回归等数学计量方法来进行计算,或者也可对组分数不太多的(例如二组分、三组分)利用作图法来进行求解。

上述外标法,在测量时标准溶液和待测溶液是分开各自进行测量的。还有一类外标法是将标准溶液和待测溶液放在一起后进行测量的。后面的这一类外

标法通常又叫标准溶液加入法。其具体方法为：先取一定体积 V_1 的未知溶液，测得它的吸光度 A_1，然后加入小体积 V_2 的标准溶液(浓度已知)后，再测得这一混合液的 A_2，即可求得未知溶液的浓度，计算公式如下：

$$A_1 = \kappa_1 b c_1 \tag{1.8.12}$$

$$A_2 = \kappa_2 b c_2 \tag{1.8.13}$$

$$c_2 = (V_1 c_1 + V_2 c_2)/(V_1 + V_2), c_1 = V_2 A_1 c_2/[A_2(V_1 + V_2) - A_1 V_1] \tag{1.8.14}$$

这一方法的优点在于加入溶液前后的实验条件基本一致，可以消除标准溶液(纯组分)与待测组分(非纯组分)体系不一致的因素的影响，就是说可以克服样品基体的影响。考虑到加入一次标准溶液后计算的测试误差较大，而加入系列标准溶液的计算又太繁，通常又可以采用作图法来进行多点标准加入法。

在若干份同样体积的未知液中，分别加入不同量待测物质的标准溶液，稀释到一定体积后，分别测出其吸光度，再以加入的待测物的标准量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标作图，可得一直线，此直线延长线在横轴的交点到原点的距离就是原始样品溶液中待测物的浓度。

有关外标法的具体操作，还有各种改进过的方法，但本质上还是属于这两大类，即分别测量和一起测量，前者称之为标准曲线法，后者即标准加入法。

2. 内标法

内标法指的是另选择一内标物质，与外标法不同的是，这一内标物与待测物不同，将内标物以固定的浓度分别加入到待测物的标准溶液和未知样品溶液中，然后分别选择在不同的波长处测得标准溶液的信号 A_s 与内标物的信号 A_{i1}(这两个信号应互不干扰)，然后求取它们的比值$\frac{A_s}{A_{i1}}$，因为

$$\frac{A_s}{A_{i1}} = \frac{\kappa_s}{\kappa_{i1}} \cdot \frac{c_s}{c_i} = \frac{\kappa_s}{\kappa_{i1} c_i} \cdot c_s \tag{1.8.15}$$

继续在上述不同的波长处分别测得待测物的信号 A_x 与内标物的信号 A_{i2}的比值，即

$$\frac{A_x}{A_{i2}} = \frac{\kappa_x}{\kappa_{i2}} \cdot \frac{c_x}{c_i} = \frac{\kappa_x}{\kappa_{i2} c_i} \cdot c_x \tag{1.8.16}$$

将式(1.8.16)与式(1.8.15)相比，得

$$\frac{A_s/A_{i1}}{A_x/A_{i2}} = \frac{\kappa_{i2}}{\kappa_{i1}} \cdot \frac{\kappa_s}{\kappa_x} \cdot \frac{c_s}{c_x} \tag{1.8.17}$$

式(1.8.17)中，$\kappa_s = \kappa_x$，因为是同一物质，其摩尔吸收系数应相同，所以

$$\frac{A_s/A_{i1}}{A_x/A_{i2}}=\frac{\kappa_{i2}}{\kappa_{i1}}\cdot\frac{c_s}{c_x} \tag{1.8.18}$$

又因为

$$\frac{A_{i2}}{A_{i1}}=\frac{\kappa_{i2}}{\kappa_{i1}} \tag{1.8.19}$$

所以得

$$c_x=\frac{A_x}{A_s}\cdot c_s \tag{1.8.20}$$

以上要注意的是，在两次测量中，尽管 c_i 相同，得到的 A_{i1}与 A_{i2}却由于实验条件的变化而不同。如果 A_{i1}与 A_{i2}相同，则不需要采用内标法，由此可知，内标法适合于实验条件的变化对信号的测量带来较大影响的情况下，也就是外界因素干扰较大，实验的重复性不能得到保证的时候，采用内标法是适宜的。

如果内标法中采用的是系列溶液，则就采用系列标准溶液的 A_s/A_i 对 c_s 作图，然后将测得的待测物的 A_s/A_i 在上述的标准曲线图上得到 c_s 的数值。

采用内标法要注意的是：

(1) 待测样品中不应含有内标物；

(2) 内标物的测量信号应在待测物信号的邻近(例如波长比较相近以减少实验误差)；

(3) 内标物的化学性质应稳定；

(4) 内标物的浓度应恰当，与待测物的信号强度不能相差太大。

在一般的分子光谱中，内标法的应用较少，而在原子光谱以及其他光谱分析中有着较多的应用。

习 题

1. $^{127}I^{35}Cl$ 的转动常数是 0.1142 cm^{-1}。计算 ICl 的键长。
2. $^{12}C^{16}O_2$ 的转动常数是 0.39021 cm^{-1}。计算分子的键长。
3. 已知$^{14}N^{16}O$ 的键长是 115 pm。计算该分子 $J=3\leftarrow2$ 跃迁的纯转动光谱的频率。
4. 计算$^{12}C^{16}O$ 分子 $J=2\leftarrow1$ 纯转动跃迁的频率。已知分子的键长是 112.81 pm。
5. 已知$^{35}Cl^{19}F$ 转动常数是 1.033 cm^{-1}。计算分子的转动惯量和键长。
6. 下列哪些分子有纯转动光谱？ H_2，HCl，CH_4，CH_3Cl。
7. 下列哪些分子有红外吸收光谱？ O_2，CCl_3—CCl_3，HF，CO_2。
8. $^{35}Cl_2$ 的振动基频是 564.9 cm^{-1}。计算分子化学键的力常数。
9. $^{79}Br^{81}Br$ 振动基频是 323.2 cm^{-1}。计算分子化学键的力常数。
10. 拉曼光谱的入射频率是 20487 cm^{-1}，计算 O_2 分子 $J=2\leftarrow0$ 的斯托克斯线的波数。
11. 拉曼光谱的入射频率是 20623 cm^{-1}。计算 N_2 分子 $J=4\leftarrow2$ 的斯托克斯线的波数。
12. 实验测定得到 H_2 和 D_2 在入射波长为 488.0 nm 的激光照射下的大拉曼位移分别是

612.1 nm 和 571.4 nm。计算它们的力常数并说明力常数变化不大的原因。

13. 对下列点群，写出给定直积表示的特征标，并约化成不可约表示的直和：

(1) C_{2h}点群：$A_u \otimes B_g$

(2) C_{4v}点群：$A_2 \otimes B_2 \otimes E$

14. 求积分 $\int \psi^{\Gamma_i} \hat{F} \psi^{\Gamma_j} d\tau$ 不等于零时，$\hat{F}$应该属于哪些不可约表示？

(1) D_3 点群：$\Gamma_i = A_2, \Gamma_j = E$

(2) C_{2v}点群：$\Gamma_i = A_2, \Gamma_j = B_2$

15. 画出乙炔分子所有可能的简正振动方式，并指出哪些是有红外活性的，哪些没有？

16. 写出下列分子的基态和第一激发态的电子谱项，并根据选律判断，哪些跃迁是允许的，哪些是禁阻的？

(1) H_2; (2) LiH; (3) N_2

17. HCl 分子的光谱学解离能 $D_e = 5.33$ eV，$\tilde{\nu} = 2989.7\ cm^{-1}$，$\chi_e \tilde{\nu} = 52.05\ cm^{-1}$。估算 HCl 分子和 DCl 分子的热力学解离能 D_0。

18. 对 N_2 分子，$\upsilon = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 0$ 和 $3 \leftarrow 0$ 跃迁的频率分别是 $2345.15\ cm^{-1}$，$4661.40\ cm^{-1}$ 和 $6983.73\ cm^{-1}$。计算 $\tilde{\nu}$ 和 χ_e。

19. CF_3I 是对称陀螺，其中 $I_A = I_B$。已知 $I_B = 0.05081\ cm^{-1}$，$I_C = 0.1910\ cm^{-1}$。计算 $J = 0$ 和 $J = 1$ 时转动能量的数值及 4 条最低的微波吸收频率。

20. 什么叫做光度分析法？光度分析法的定量基础是什么？光度分析中常用的定量分析法有哪些具体方法？

21. 称取相对分子质量为 160 的某化合物 5.0 mg，溶于 100 mL 环已烷中，用 1 cm 吸收池在 270 nm 处测得吸光度为 0.573。求该化合的摩尔吸收系数。

22. 称量抗坏血酸 50.0 mg，溶于 100 mL、$0.0055\ mol \cdot L^{-1}$的 H_2SO_4 溶液中，移取 2.00 mL 该溶液置于 1 cm 的吸收池中，于 246 nm 处测得吸光度为 0.551，已知吸收系数 $a = 565\ mL \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$。试计算该抗坏血酸的质量分数。

23. 已知一麻醉品在人体内的代谢产物，在 270 nm 处几乎没有吸收，而在 345 nm 处，其摩尔吸收系数为 $4.6 \times 10^3\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。如果用 $1.00 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$的该麻醉品标准溶液进行测量，吸收池为 1 cm，则在 270 nm 处其吸光度为 0.400，而在 345 nm 时，其吸光度为 0.010。现取一病人尿样 10 mL 稀释至 100 mL，尿中含有该麻醉品及其代谢产物，将它们萃取出来后，同样以 1 cm 吸收池在 270 nm 处测得 $A = 0.325$，在 345 nm 处测得 $A = 0.720$。试计算，在这 100 mL 尿样中所含的麻醉品及其代谢产物的物质的量的浓度各为多少？

24. 现有 1 L 含未知量化合物 $C_{11}H_{14}O_2$ 的乙醇溶液，如用 1 cm 吸收池，在其最大吸收处测得吸光度为 0.520。如再称取 $C_{11}H_{14}O_2$ 纯物质 0.258 mg 溶于该乙醇溶液中后，在相同条件下重新进行测量，测得吸光度为 0.700。试求原来乙醇溶液中的 $C_{11}H_{14}O_2$ 的浓度。（假定第一次测量时损失的溶液的量可忽略不计）

参考阅读材料

1. 徐光宪，王祥云．物质结构．北京：高等教育出版社，1987

2. 邓景发,范康年．物理化学．北京:高等教育出版社,1997

3. Atkins P W. Physical Chemistry. Oxford University Press, 1998

4. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold New York, 1950;中译本:王鼎昌译．分子光谱与分子结构 第一卷,双原子分子光谱．北京:科学出版社,1983

5. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, Ⅱ. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1945; Ⅲ. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1966

6. Fried V, Hameka H F, Blukis U. Physical Chemistry. Macmillan publishing Co. Inc. New York, 1977;中译本:薛宏宽等译．物理化学．北京:高等教育出版社,1983

7. 游效曾．结构分析导论．北京:科学出版社,1982

8. 魏诠,王凤山,黄东律等．近代结构分析．长春:吉林大学出版社,1989

9. 郑一善．分子光谱学．北京:高等教育出版社,1985

10. Wilson E B, Decius J C and Cross P C. Molecular Vibration. Dover, 1980;中译本:胡皆汉译．分子振动．北京:科学出版社,1985

第二章　红外和拉曼光谱

红外吸收光谱是物质的分子吸收了红外辐射后,引起分子的振动-转动能级的跃迁而形成的光谱,因为出现在红外区,所以称之为红外光谱。利用红外光谱进行定性、定量分析的方法就称之为红外吸收光谱法。

红外辐射是在1800年由英国的威廉·赫谢尔(Willian Hersher)发现的,在这以后,红外光谱始终是物理学家们感兴趣的领域,一直到了1903年,才有人研究了纯物质的红外吸收光谱。二次世界大战期间,由于对合成橡胶的迫切需求,红外光谱才引起了化学家的重视和研究,并因此而发展迅速。由于其反映了分子中特定基团和化学键的特征吸收,因此,它是一种被广泛应用的鉴定有机化合物和确定分子结构极为有用的分析方法。

随着电子技术和计算机的发展,如今的红外光谱仪已发展到相当高的水平,和其他大型仪器的联用就更进一步地使得红外光谱在结构分析中发挥着极其重要的作用。

本章主要介绍红外光谱方法以及它们的主要应用,同时还介绍同样能反映分子的振动-转动能级的跃迁特征的拉曼光谱。

§2.1　红外光谱仪

红外辐射被物质分子有选择地吸收之后,就会产生分子内部振动能级和转动能级的跃迁。如用红外光谱仪将连续的红外辐射逐一通过被测量的物质,并逐一测量其透射比(T)后记录下来,就得到了该物质的红外吸收光谱。根据化合物的红外光谱的特征谱带来确定物质含有哪些基团,从而确定有关化合物的类别,这就是红外定性分析。如果根据红外光谱图再结合其他性质来测定有关化合物的化学结构,从而得出分子内原子的排布情况,即是结构分析。红外光谱也常用于定量分析,其原理即是根据图谱来计算出物质分子中某一基团的特征谱带的吸光度。计算公式为

$$A = \lg I_0/I = \lg 1/T \qquad (2.1.1)$$

式中 A——吸光度, I_0——入射光强度, I——透射光强度, T——透射比。然后根据比尔定律($A = \kappa bc$),即可计算出该物质的浓度 c,并可计算出该物质的含量。

记录红外光谱的全部过程是在红外光谱仪上自动完成的。根据其不同的工作原理,红外光谱仪可以分成两种类型,即色散分光型的红外光谱仪和干涉调频分光型的傅里叶变换红外光谱仪。下面分别介绍这两类仪器的工作原理。

2.1.1 色散型红外光谱仪

第一代的红外光谱仪是棱镜式的。由于其光学元件制造费事,分辨率低,又需严格地恒温降湿,20 世纪 60 年代后就被第二代的光栅式红外光谱仪所逐渐取代。

色散型红外光谱仪通常由光源、单色器、样品室、放大器及伺服系统组成,其工作原理为双光束光学零位平衡。来自光源的光被分成强度相等的两束光,并分别通过样品池和参考池,再经过旋转反射镜,使两束光交替地通过狭缝,到达准直镜,并进入单色器,经单色器分光后的两束光再交替地通过出射狭缝投射到检测器上。在光学零位平衡系统中只有当这两束光的强度不相等时,检测器才有响应。两束光的任何不平衡是通过信号放大后再驱动伺服电机来带动一个减光器(光劈或梳状光栅)进入或退出参比光束来使其重新达到平衡。显然参比光路中被减光器削弱的能量就是样品所吸收的能量。因此如果记录仪的记录笔和梳状光栅作同步运动,就可直接记录下被测样品的透射比。对于不同级次的光谱线重叠的分离,常采用前置的滤光器来解决。典型的光栅 - 滤光器红外光谱仪的光路图如图 2.1.1:

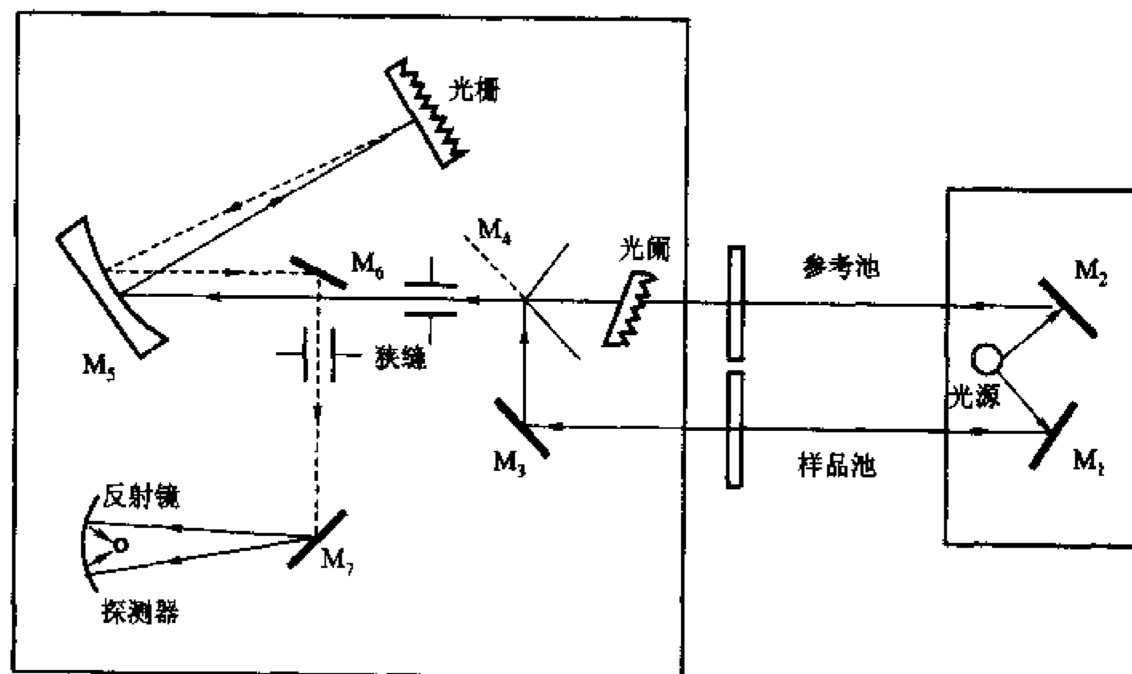


图 2.1.1 色散型红外光谱仪工作原理示意图

2.1.2 傅里叶变换红外光谱仪

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)是在20世纪70年代初发展起来的一种新型的干涉调频分光光度计,它属于第三代红外光谱仪。这一类红外光谱仪通常由光源和迈克尔逊干涉仪组成。后者用来完成干涉调频,它由光束分裂器、两个互相垂直的平面镜组成。一个平面镜可动,另一个固定。它们与光束分裂器成45°角,图为FT-IR仪工作原理图。

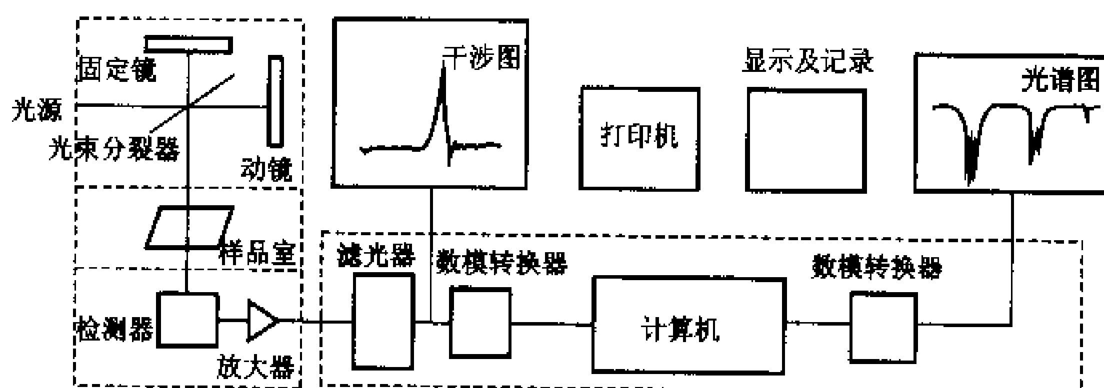


图2.1.2 FT-IR仪工作原理示意图

从光源来的经准直的单色光束,通过光束分裂器被分为两束相等强度的光,一束反射到固定镜再反射回来,另一束投射光到达动镜再反射回来,在光束分裂器再次反射和透射,两部分光在一聚光镜上发生干涉,并到达检测器。由于两束光的光程差随可动镜的往复运动而改变。当光程差为半波长$\lambda/2$的偶数倍时,两光束为相长干涉,有最大振幅,此时有最大输出信号;当光程差为半波长的奇数倍时,两束光为相消干涉,有最小振幅,此时有最小输出信号。但由光源来的光是复合光,因此得到的是一多波长余弦波的叠加。在连续改变光程差的同时,记录下的干涉图就包含了光源的全部波长对应的强度信息。当待测样品放入光路中,样品吸收了某一波长的能量,干涉图强度就发生相应的改变。这个包含了每个波长的强度信息的干涉图,借助于傅里叶变换技术可对每个波长的强度进行计算。傅里叶变换的数学表达式如下:

$$I(x)=\int_{-\infty}^{\infty}B(\nu)\cos 2\pi\nu x\,\mathrm{d}\nu \qquad (2.1.2)$$

式中$I(x)$表示干涉图强度I随光程差x的变化而变化。而

$$B(\nu)=\int_{-\infty}^{\infty}I(x)\cos 2\pi\nu x\,\mathrm{d}x \qquad (2.1.3)$$

式中 $B(\nu)$为光源的强度，它是频率的函数（即光源光谱），由干涉图强度 $I(x)$ 经傅里叶变换计算可得到任何波数处的光强度，亦即光谱曲线。

与色散法相比，采用干涉法的傅里叶变换红外光谱仪具有许多比较突出的优点：

(1) 具有很高的分辨率。一般光栅型的红外分光光度计只能达到 0.2 cm^{-1}，而 FT－IR 光谱仪在整个光谱范围内可达 0.1～0.005 cm^{-1}的分辨率。

(2) 具有极高的波数准确度。由于可动镜的位置可用氦氖激光(He－Ne)准确测定，因此光程差可测得非常准确，因而光谱波数的计算可准确至 0.01 cm^{-1}。

(3) 具有极快的扫描速度。通常在 1 s 内即可完成全光谱范围的扫描，而色散型的红外光谱仪至少需要 2 min。

(4) 有很宽的光谱范围。一般色散型的红外光谱仪的测量范围是在 400～4000 cm^{-1}，而 FT－IR 光谱仪中不需要狭缝装置，能量损失少，测量的灵敏度也就很高，因此特别适合于测量弱信号的光谱。

§2.2 红外光谱的测量

红外光谱在一般情况下只适合应用在纯化合物的分析中，因此样品的分离和精制（采用萃取、分馏、重结晶、层析等分离手段）是进行红外光谱测量的前提。

2.2.1 红外样品的制样

在得到纯化合物之后，根据样品的不同物理状态，还必须采用不同的制样技术及其附件。

1. 气体

对气体样品应采用气体槽来进行测量。气体槽一般设计成可拆卸式的，如图 2.2.1，以便更换损坏的对红外光透明的窗板。通常是采用螺旋帽和密封垫圈来密封窗板。窗板由氯化钠、溴化钾等红外透光材料制成。

在使用气体样品槽时首先应将槽中抽至一定真空以除去其中的空气，然后再用量气装置充入一定压力的样品气体。应该指出的是气体槽还可用于易挥发样品的蒸气光谱，其方法是往气体槽中滴入数滴易挥发的样品，待其挥发后即可进行测量。

常用的气体槽的光程是 10 cm 和 5 cm，体积约在 50～100 mL。如有特殊要求，还有一些专门设计的气体槽，例如长光程气体槽（可用于低浓度气体及弱吸收气体的测定）、最小体积气体槽（可减少气体样品的需要量）、可加热的气体槽（可用于研究室温以上的气体）。

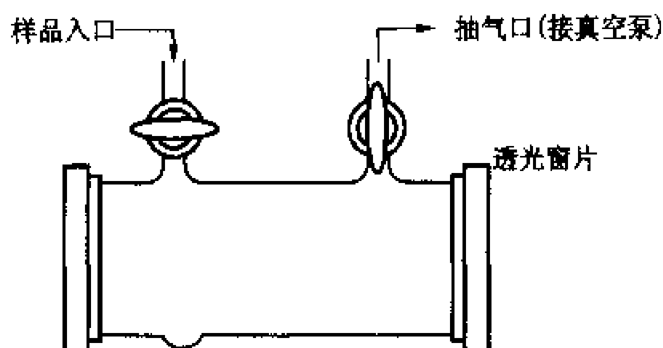


图 2.2.1 气体样品槽

气体样品一般来说不需特殊的制样技术,在定量分析中,为了消除压力增宽效应导致吸光度下降的影响,还需采取充入惰性气体使总压保持恒定的办法来进行分析。

2. 液体

液体样品通常都采用光程为 0.01～1 mm 的液体槽来进行测定。液体槽的结构为:用两片可透过红外光的窗片夹住一片垫片,垫片的用途是限制光程的大小和样品的体积,在一片窗片上钻有小孔,可用注射器将待测液体注射入垫片的空间。液体槽通常是装在框架上,并有螺旋帽将窗片、垫片等压紧。图 2.2.2 为可拆式的液体槽。对可拆式的液体槽,还可直接将液体滴在两窗片之间,依靠毛细作用保持待测的液体层。在装配液体槽时,要注意按对角线方向,逐渐拧紧固定螺旋帽,不要用力过猛或拧得过紧以避免窗片破裂。

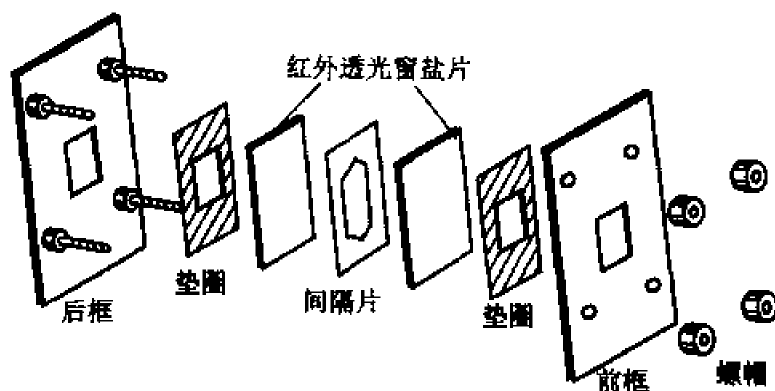


图 2.2.2 可拆式液体槽

对于易挥发液体和溶液的分析,通常应使用固定式液体槽,液体槽上有带聚四氟乙烯塞子的小孔,样品从此小孔中注入直到溢出后,应立即盖上盖子,操作时最好戴橡皮手套,以防液体槽的窗片受到手汗的侵蚀。测定完毕后应立即倒出样品并用溶剂清洗液体槽。

3. 固体

对于固体样品,通常可以用以下三种方法制样:

(1) 糊状法　将样品研磨后的粉末分散或悬浮在液体介质中的制样方法称为糊状法。通常是先取 2~3 mg 粉末样品用玛瑙研钵充分研细,然后滴一滴白油或氟化煤油,再继续研磨至很细的糊剂。用不锈钢刮刀取一部分至盐片上,再压上另一盐片,放在可拆液体槽架上,固定后即可进行测定。样品的厚度可由固定螺丝帽的松紧程度来加以微调。

为了减少样品的散射,研磨后的样品颗粒大小必须小于红外辐射的波长,所使用的液体介质,其折射率也须与样品的折射率相近。

该方法的缺点是难以控制样品的厚度,因此不适合做定量分析,只有采用内标法才能达到定量的结果。其次是各种液体介质均有一定的红外特征吸收,因此必须选择合适的研糊剂,以避免样品的特征红外吸收受到干扰。

(2) 薄膜法　将固体样品制成薄膜后再来测定的方法叫做薄膜法。制样方法通常有三种:一种是用切片机把样品切成适当厚度的薄片;第二种是对于熔点低、熔融时不发生分解、升华和其他化学变化的物质,可用加热熔融的方法将其压制成薄膜,或者直接涂在盐片上;第三种是对于大多数聚合物,可先把它们溶于挥发性溶剂中,再滴在盐片上,在室温下使溶剂挥发自然成膜,也可将它们滴在具有抛光表面的金属或平滑的玻璃上,待溶剂挥发后即可揭下使用。

(3) 压片法　将研细的样品粉末分散在固体介质中,并用压片装置压成透明薄片后再进行测定的方法叫做压片法。固体的分散介质应是在红外区极为透明的物质,通常是溴化钾、氯化钠等,使用前应将其充分磨细,颗粒直径应小于红外辐射的波长,否则会产生强烈散射,使谱图的背景“吸收”增强,分辨率降低。样品与介质的比例通常可取几毫克样品与大约 0.5~1 g 溴化钾混合。为了避免研细的溴化钾吸收空气中的水分,压片前的操作最好在干燥箱或红外灯下进行。红外样品在制样前,一般还应做到:样品不含游离水;最终的分析样品还要充分除去溶剂。

另外,红外吸收池的窗片都是由氯化钠制成的,会受到潮气的侵蚀,因此要注意:不要触摸池窗表面。若采用糊状法必须处理窗片时,应戴手套,不应对着池窗呼吸;避免使用吸水液体或溶剂。

2.2.2 测试条件对红外谱带的影响

红外吸收谱带产生于分子中化学键的振动,但是测试条件,包括样品的物理状态均对谱带的形状、强度及其频率位移有着较大的影响。

同一样品的固态、液态和气态的红外光谱是有着较大的差别的,其特点是基团的吸收频率的移动一般很小,但形状和复杂性却有着显著差别。

1. 气态

由于在气相中,单个分子可以自由振动和转动,因此它的吸收带要比液相的稍宽而矮,这是转动跃迁叠加的缘故。小分子物质的红外光谱还能显示出精细的转动结构。增大气体压力,分子间相互作用就会产生明显的吸收带增宽的现象。

2. 液态

在液态时,由于分子间的作用,转动的精细结构不再出现,吸收带变窄,吸收频率较气态时发生位移,形状更接近洛伦兹分布,其强度与气态或固态时有明显不同。如果液态分子间有缔合或氢键产生时,吸收带的频率、强度以及数目都会发生较大变化。

3. 固态

固态的红外光谱吸收带比液态的要多且复杂,形状更尖锐。这是由于发生了分子振动与晶格振动的偶合,另外,还有可能存在光学异构。由于固态光谱的复杂性,对定性分析,特别是结构分析(如异构体)带来了很大的好处。

近年来又发展了一种低温基质隔离的红外光谱,它是在低温条件下将被测分子隔离到惰性气体分子的晶格中,再进行红外光谱测试。这种红外光谱不仅可避免气体样品复杂的转动精细结构又可避免固体样品中分子间相互作用带来的谱线复杂性,可得到峰形很尖锐和清晰的红外光谱。

影响特征谱带的测试条件除了上述样品的态效应外,主要还有仪器的测试性能以及样品的制备这两个方面。

(1) 仪器测试性能的影响　主要有分辨率、波数精度、透光率精度和输出能量等。

分辨率关系到能否观察到光谱精细结构,即谱带的形状,一般仪器可达到 $0.2\ cm^{-1}$,而 FT-IR 光谱仪则可达 $0.005\ cm^{-1}$。

波数精度、透光率精度则关系到谱带的位置和强度,输出能量的大小决定了测定的灵敏度。在色散型的红外光谱仪中,通常狭缝的大小直接影响着能量的输出,因而影响着分辨率的大小。因此仪器的设计是采用自动调节狭缝来满足仪器测定时不同波数的灵敏度的需求。对于 FT-IR 光谱仪来说,由于不需狭缝,因此它的测定灵敏度就高。

(2) 样品制备的影响(溶剂效应和压力加宽效应)　根据样品不同的特点应选择不同的物理态的样品,但通常都选择液态来记录红外光谱。这是因为液态光谱要比固态光谱简单一些,容易解析。特别要指出的是在制备液体样品时,必须注意溶剂效应,这是因为溶剂分子会共同趋向于溶质分子的极性基团,引起它们之间的缔合,从而改变了溶质分子的吸收带的强度和频率。因此,在极性溶剂中,溶质的极性基团(如—N═O, C═O 等)的伸缩振动频率将随溶剂极性

的增加而降低，但其大小没有规律，强度却往往增加。而在非极性溶剂中，溶质极性基团的伸缩振动的频率可以近似地用下列方程式来表示：

$$\frac{\nu_{气}-\nu_{液}}{\nu_{气}}=\frac{k(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} \tag{2.2.1}$$

式中 $\nu_{气}$ 和 $\nu_{液}$ 分别表示溶质在气态和液态的伸缩振动频率，ε 为溶剂的介电常数，k 为力常数。

要注意的是溶剂还会引起互变异构体的变化以及影响氢键的生成，而氢键对红外吸收带的影响是较大的。

在定量分析中，一定要注明测定时所用的溶剂，以及溶液的浓度和温度。

除了溶剂效应外，影响红外吸收谱带的还有压力加宽效应，这在气体样品中特别明显。

此外，温度对红外光谱的测量也有影响，一般来说，低温下测量得到的吸收峰形均比较尖锐。

§2.3 红外光谱的特征吸收峰

2.3.1 影响特征吸收峰的结构因素

在红外光谱图中有些谱带，其频率、强度以及形状都与分子结构密切相关。不同类型的有机化合物含有不同的官能团（如醇、酚含有—OH，胺、酰胺含有—NH_2），而每一特定的官能团具有特定的红外吸收峰，这种吸收峰称为特征吸收峰。化学键特征吸收峰的振动频率 ν 与化学键的力常数 k 以及成键原子的质量 m_1、m_2 有关，可由下式表示：

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\text{；其中折合质量 }\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \tag{2.3.1}$$

有机分子通常有两类振动方式：伸缩振动和弯曲振动。伸缩振动是沿着键轴作规律性的运动，这种振动使原子间的距离增大或缩短。弯曲振动可以是共享一个原子的各化学键间键角的改变，或者是一个原子基团相对于分子的其余部分的移动，但原子基团中各原子彼此间是不移动的。

只有能引起分子偶极矩变化的振动，才会在红外光谱图中被观察到。图2.3.1所示为有机分子中常见的 CH_2 基团的各种伸缩振动和弯曲振动方式。

影响红外吸收的结构因素主要有：

1. 化学键的强度

一般地说化学键越强，则力常数 k 越大，红外吸收频率 ν 越大。如碳碳三

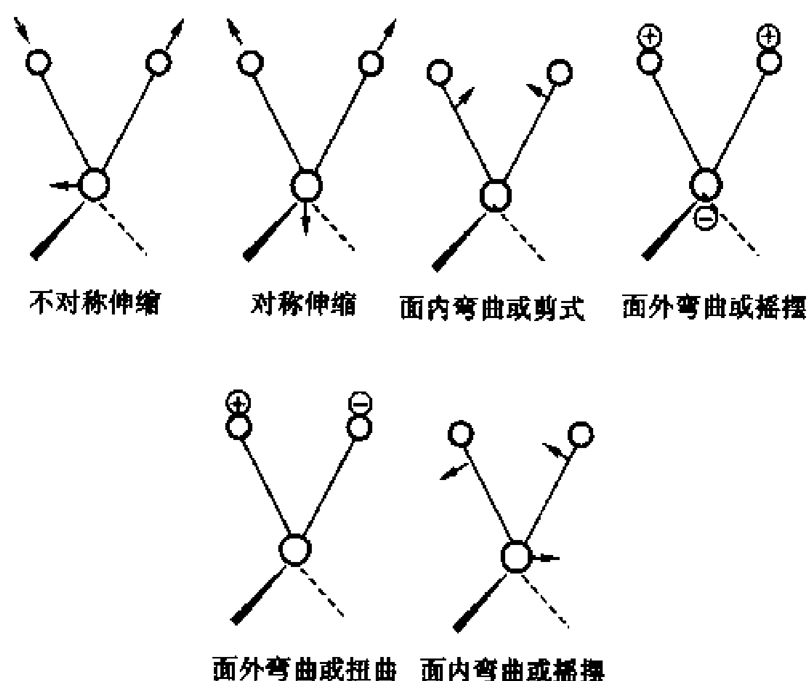


图 2.3.1 CH_2 基团的振动方式(⊕和⊖表示垂直纸面的振动)

键、双键和单键的伸缩振动吸收频率随键强度的减弱而减小。

	C≡C	C═C	C—C
伸缩振动频率/cm^{-1}	2150	1650	1200

2. 诱导效应

诱导效应可以改变吸收频率。如羰基连有拉电子基团可增强碳氧双键，加大 C═O 键的力常数 k，使 C═O 吸收向高频方向移动。

	R—C(═O)—R	R—C(═O)—Cl
C═O 伸缩振动频率/cm^{-1}	1715	1815～1785

3. 共轭效应

共轭效应常使 C═O 双键的极性增强，双键性降低，减弱键的强度使吸收向低频方向移动。例如羰基与 α、β 不饱和双键共轭，从而削弱了碳氧双键，使羰基伸缩振动吸收频率向低波数位移。

	R—C(═O)—R	R—C(═O)—C═C— ⟷ R—C(—O⁻)═C—C⁺—
C═O 伸缩振动频率/cm^{-1}	1715	1685～1670

4. 成键碳原子的杂化状态

一般化学键的原子轨道 s 成分越多，化学键力常数 k 越大，吸收频率越高。

	≡C—H	=C—H	—C—H
	sp	sp^2	sp^3
C—H 伸缩振动频率/cm^{-1}	3300	3100	2900

5. 组成化学键的原子质量

组成化学键的原子质量越小，红外吸收频率越高。

	C—H	C—C	C—O	C—Cl	C—Br	C—I
伸缩振动频率/cm^{-1}	~3000	1200	1100	800	550	500

6. 氢键

分子中的—NH、—OH、—CO 等基团若形成氢键时，其基团的红外特征频率会向低频方向位移。

2.3.2 各类官能团的特征吸收峰

不同官能团有不同的特征吸收，表 2.3.1 给出了各类官能团在不同频区的特征吸收。

表 2.3.1 不同官能团在不同频区的特征吸收

4000~2400 cm^{-1}(主要为 Y—H 伸缩振动吸收)

官能团		吸收频率 $\tilde{\nu}$/cm^{-1}
—OH	醇，酚	3650 ~ 3600(自由)
		3500~3200(分子间氢键)
	羧酸	3400~2500(缔合)
—NH	胺，酰胺	3500~3100
—CH	—C≡C—H	~3300
	—C=C—H(C_6H_5—H)	3100~3010
	—C—H	3000~2850
	O=C(—)—H (—CHO)	2900~2700(一般 2820 和 2720)

2400~1500 cm^{-1}(主要为不饱和键的伸缩振动吸收)

官能团		吸收频率 $\tilde{\nu}$/cm^{-1}
C≡N		2260~2240
C≡C		2250~2100
C=O	酮，酸	1725~1700
	醛，酯	1750~1700
	酰胺	1680~1630
	酰氯	1815~1785
	酸酐	1850~1800 和 1780~1740(振动耦合)
C=C	烯	1650~1640
	芳环	1600~1450(多个峰)

1500～400 cm^{-1}(某些键的伸缩和C—H弯曲振动吸收)

官能团	吸收频率 $\tilde{\nu}/cm^{-1}$
—NO_2	1565～1545 和 1385～1360 (伸缩)
C—O(醇,酚,羧酸,酯,酸酐)	1300～1000 (伸缩)
C—N 胺	1350～1000 (伸缩)
C—N 酰胺	1420～1400
—CH_3	1460 和 1380 (C—H弯曲)
—CH_2—	1465 (C—H弯曲)
—C—H (叔碳)	1340 (C—H弯曲)
R—CH=CH_2	1000 和 900 (C—H弯曲)
RCH=CHR 顺式	730～675 (C—H弯曲)
RCH=CHR 反式	970～960 (C—H弯曲)
R_2C=CH_2	880 (C—H弯曲)
R_2C=CHR	840～800
C_6H_5—R (单取代苯)	770 和 710～690 (C—H弯曲)
邻二取代苯 $C_6H_4R_2$	770～735 (C—H弯曲)
间二取代苯 $C_6H_4R_2$	810 和 725～680 (C—H弯曲)
对二取代苯 R—C_6H_4—R	860～800 (C—H弯曲)

下面通过对各类典型有机化合物的红外光谱的具体分析来进一步了解各种官能团的特征吸收,以及可能出现的细微影响。本节给出的图谱大部分是由薄膜样品测得的。

1. 烷烃

烷烃的特征吸收主要是C—H伸缩振动(3000～2850 cm^{-1})和C—H弯曲振动(1465～1340 cm^{-1}),一般饱和烃C—H伸缩均在3000 cm^{-1}以下的频率吸收。

图2.3.2中8个吸收峰的对应归属关系分别是:2962 cm^{-1}为CH_3的C—H不对称伸缩振动;2872 cm^{-1}为CH_3的C—H对称伸缩振动;2926 cm^{-1}为CH_2的C—H不对称伸缩振动;2853 cm^{-1}是CH_2的C—H对称伸缩振动;1450 cm^{-1}是CH_3中的C—H不对称弯曲振动;1375 cm^{-1}为CH_3的C—H对称弯曲振动;

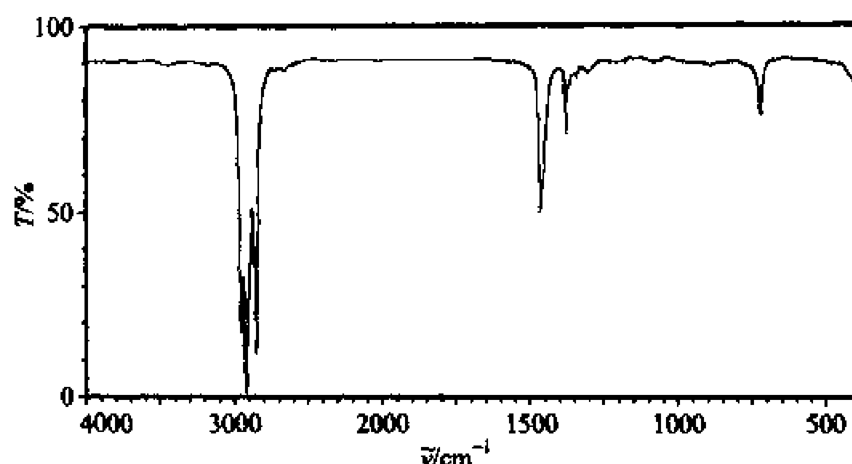


图 2.3.2 十二烷的红外光谱图

1465 cm^{-1}为 CH_2 的 C—H 对称弯曲振动;722 cm^{-1}是 CH_2 的面内摇摆振动。

2. 烯烃

烯烃的特征吸收主要是烯烃 C—H 伸缩(3100 ~ 3010 cm^{-1}), C═C 伸缩(1675 ~ 1640 cm^{-1}) 以及烯烃 C—H 面外弯曲振动(1000 ~ 675 cm^{-1})。

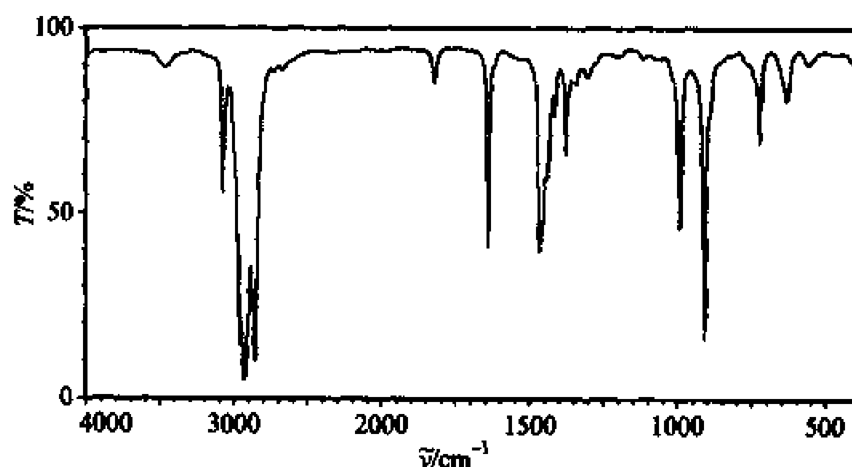


图 2.3.3 1-癸烯的红外光谱图

图 2.3.3 中除了 2850~2960 cm^{-1}范围内的峰是反映饱和 CH_3 及 CH_2 中的 C—H 伸缩振动外,其余的 3049 cm^{-1}是烯烃 C—H 伸缩振动;1645 cm^{-1}是 C═C伸缩振动;986 cm^{-1}和 907 cm^{-1}是烯烃 C—H 面外弯曲振动;720 cm^{-1}是 CH_2 的面内摇摆振动。它们都反映烯烃的振动特征。

通常在 1000 ~ 675 cm^{-1}频区为烯烃 C—H 键面外弯曲,根据取代基个数和位置在该频区内有不同特征吸收。在红外谱图分析中常常利用这一点来区别烯烃的异构体。图 2.3.4 分别是顺式或反式 2-丁烯的红外谱图。顺式异构体在 675 cm^{-1}有强的吸收峰,而反式异构体该振动吸收峰在 970 cm^{-1}处。

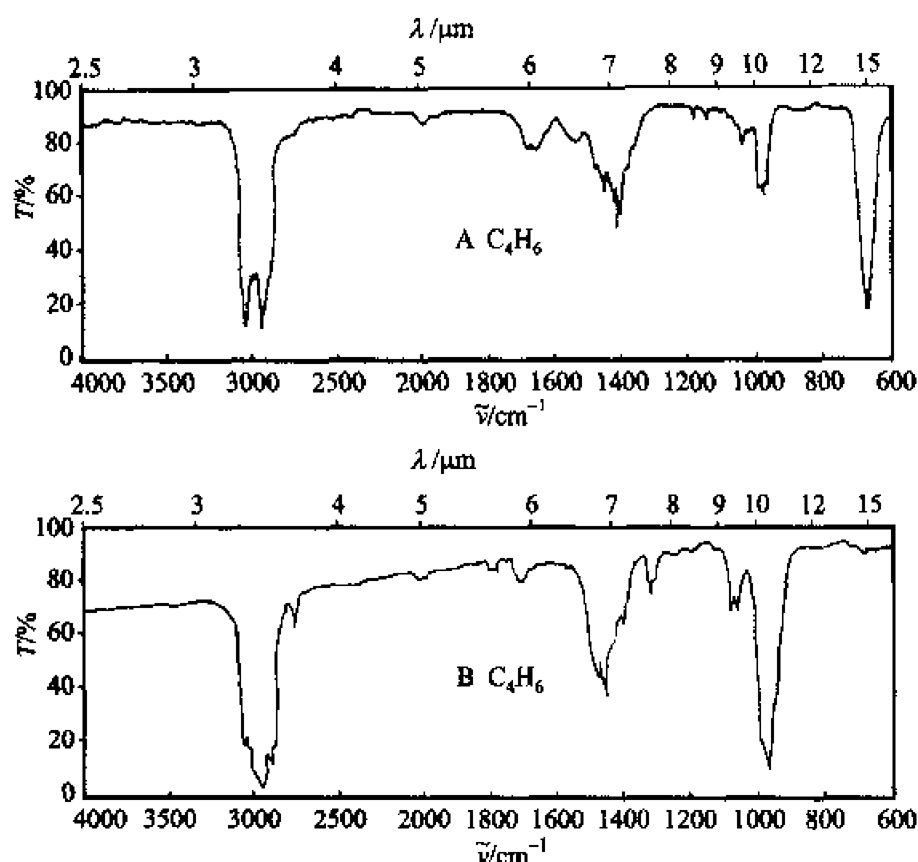


图 2.3.4 A 顺-2-丁烯红外谱图 B 反-2-丁烯红外光谱图

3. 炔烃

炔烃的特征吸收主要是 C≡C 伸缩振动（2250～2100 cm^{-1}）和炔烃 C—H 伸缩振动（3300 cm^{-1}附近）。乙炔及全对称双取代炔 C≡C 伸缩振动在红外光谱中观测不到。

图 2.3.5 中除了 2850～2940 cm^{-1}是饱和 C—H 伸缩振动外，3300 cm^{-1}是≡C—H 基团的 C—H 伸缩振动；2110 cm^{-1}是 C≡C 伸缩振动，都反映了炔烃的振动特征。

4. 芳烃

芳烃的特征吸收分散在 3 个小频区，3100 ～ 3000 cm^{-1}是芳环上 C—H 伸缩振动，1600～1450 cm^{-1}为 C═C 骨架振动，880 ～ 680 cm^{-1}是 C—H 面外弯曲振动。芳烃一般在 1600 cm^{-1}、1580 cm^{-1}、1500 cm^{-1}和 1450 cm^{-1}可能出现强度不等的 4 个峰，此为芳香化合物的重要特征。在 880 ～ 680 cm^{-1}的 C—H 面外弯曲振动吸收依苯环上取代基个数和位置不同而发生变化，在芳香化合物红外谱图分析中常常用此频区的吸收判别异构体。

图 2.3.6 是邻二甲苯的红外光谱图，其中 3008 cm^{-1}是芳环 C—H 伸缩振动；1466 cm^{-1}、1495 cm^{-1}和 1605 cm^{-1}是苯环的环伸缩振动；742 cm^{-1}是苯环

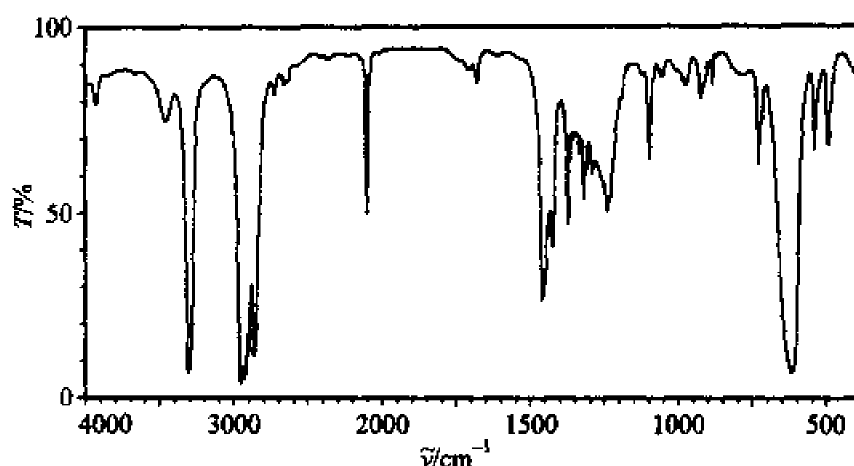


图 2.3.5　1－己炔的红外光谱图

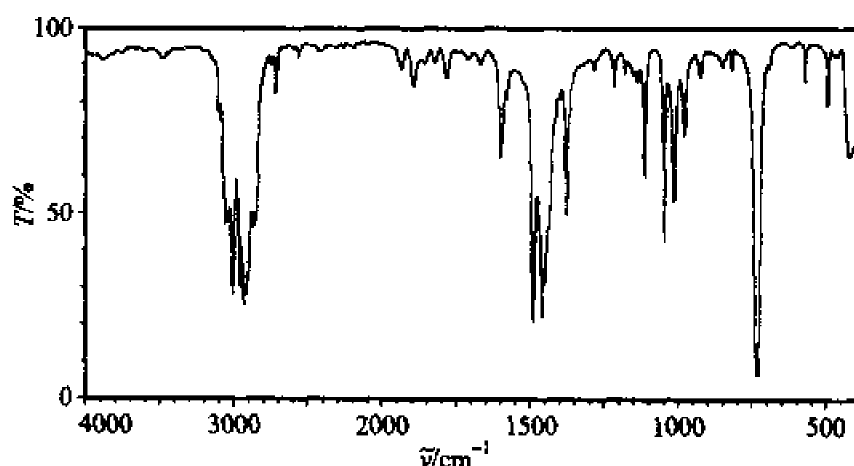


图 2.3.6　邻二甲苯的红外光谱图

上 C—H 面外弯曲振动；而 2870～2960 cm^{-1}为甲基 C—H 伸缩振动；其余 1660～2000 cm^{-1}范围是倍频或复合频谱带。

5．醇和酚

醇和酚主要特征吸收是 O—H 和 C—O 的伸缩振动吸收。自由羟基时O—H 的伸缩振动在 3650 ～ 3600 cm^{-1}有尖锐的吸收峰。但醇和酚往往形成分子间氢键，削弱 O—H 键强度而使吸收频率降低。通常形成分子间氢键的 O—H 伸缩振动在 3500 ～ 3200 cm^{-1}出现一个宽的吸收峰。C—O 伸缩振动在 1300 ～ 1000 cm^{-1}区域。

图 2.3.7 是苯甲醇的谱图，其中 3300 cm^{-1}是缔合 O—H 的伸缩振动；3000～3100 cm^{-1}是芳环上 C—H 伸缩振动；2840～2980 cm^{-1}为 CH_2 基团的C—H伸缩振动；1453、1497 cm^{-1}是芳环的伸缩振动；1017 cm^{-1}是 C—O 伸缩振动；735 cm^{-1}及 700 cm^{-1}为芳环 C—H 面外弯曲振动；而 1667～ 2000 cm^{-1}属于倍频或复合频谱带。图 2.3.8 是 4－甲基－2－戊醇的谱图，也可有类似分析。

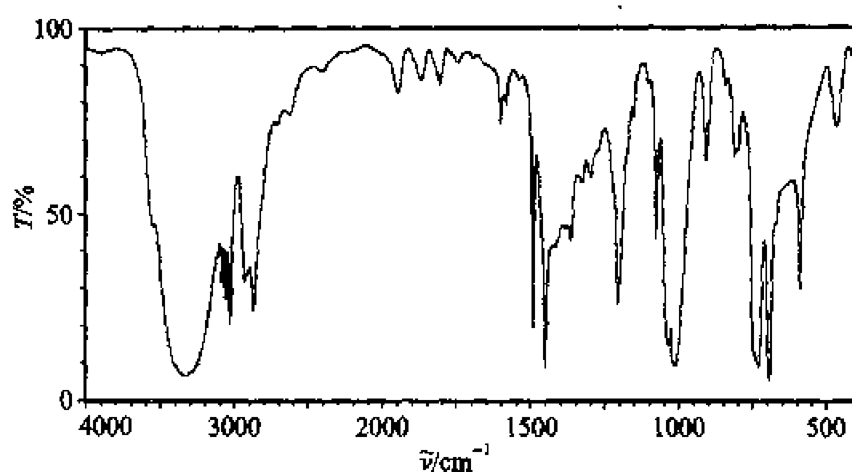


图 2.3.7 苯甲醇的红外光谱图

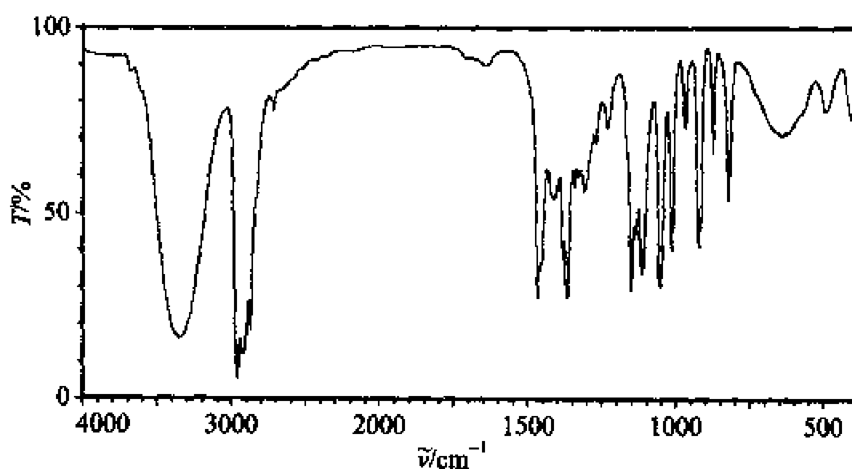


图 2.3.8 4-甲基-2-戊醇的红外光谱图

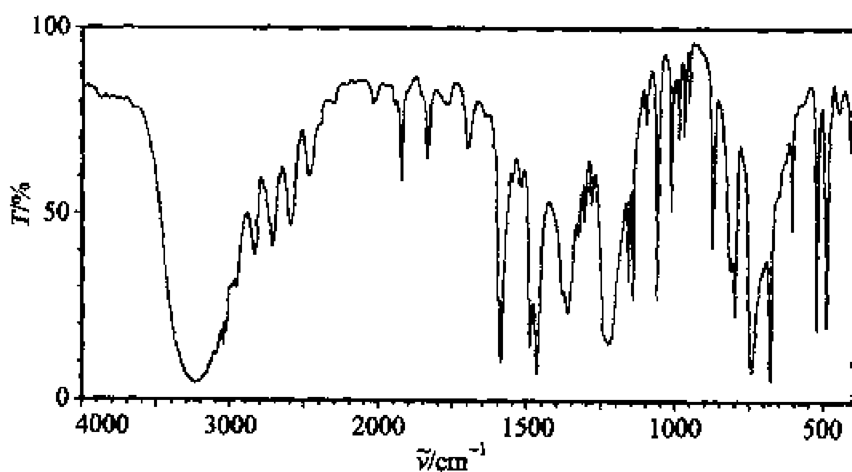


图 2.3.9 苯酚的红外光谱图

苯酚的红外光谱图(图 2.3.9)中 3333 cm^{-1}是 O—H 伸缩振动;3045 cm^{-1}

为苯环上的 C—H 伸缩振动；690 cm^{-1}、755 cm^{-1}是苯环上的 C—H 面外弯曲振动；1468 cm^{-1}、1495 cm^{-1}、1580 cm^{-1}为苯环伸缩振动；1223 cm^{-1}是 C—O 伸缩振动；1667～2000 cm^{-1}范围是倍频或复合频谱带。

6. 醚

醚的特征吸收只有 1300～1000 cm^{-1}的 C—O 伸缩振动吸收。一般脂肪醚在 1150～1060 cm^{-1}有一强的吸收峰，而芳烷基醚则有两个伸缩振动吸收，1275～1200 cm^{-1}的不对称 C—O—C 伸缩谱带和 1075～1020 cm^{-1}的对称 C—O—C 伸缩振动。

图 2.3.10 是苯甲醚的谱图，其中 3000 cm^{-1}、3030 cm^{-1}和 3060 cm^{-1}是苯环上 C—H 伸缩振动；2835 cm^{-1}、2950 cm^{-1}为甲基 C—H 伸缩振动；1480 cm^{-1}、1590 cm^{-1}是典型的苯环伸缩振动；1030 cm^{-1}和 1240 cm^{-1}是 C—O—C 伸缩振动；740～800 cm^{-1}是苯环上 C—H 面外弯曲振动；1650～2000 cm^{-1}为倍频或复合频区。

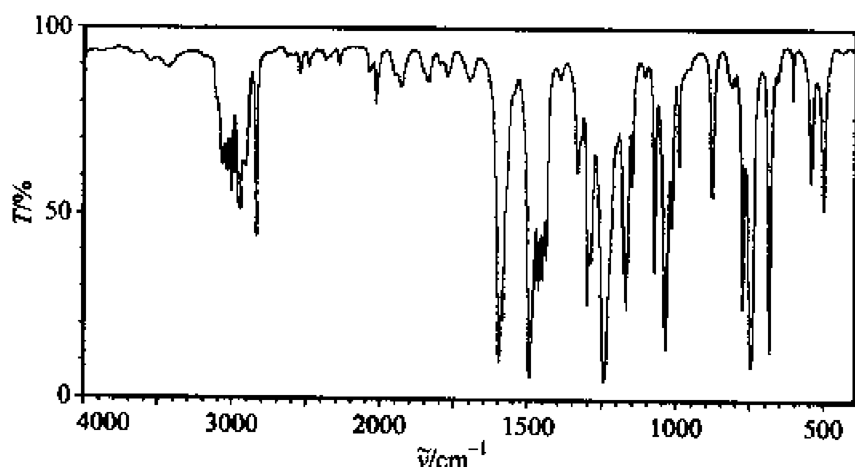


图 2.3.10 苯甲醚的红外光谱图

7. 醛和酮

醛的主要特征吸收为 1750 ～ 1700 cm^{-1}的 C═O 伸缩振动以及位于 2850 ～ 2720 cm^{-1}的醛基 C—H 伸缩振动。大多数醛在 2850 ～ 2720 cm^{-1}范围出现两个中等强度的谱带，是醛基中 C—H 伸缩振动和 C—H 弯曲振动（～1390 cm^{-1}）的倍频之间发生费米（Fermi）共振的结果。对那些 C—H 弯曲振动已从 1390 cm^{-1}处发生明显位移的醛类，则只能观察到一个 C—H 伸缩谱带。

脂肪酮约在 1715 cm^{-1}有强的 C═O 伸缩振动吸收。如果羰基与烯键或芳环共轭会使吸收频率降低。

图 2.3.11 中 3040 cm^{-1}、3077 cm^{-1}是芳环上的 C—H 伸缩振动；2874 cm^{-1}、2941 cm^{-1}和 2985 cm^{-1}为饱和 C—H 伸缩振动；2717 cm^{-1}、2825 cm^{-1}是

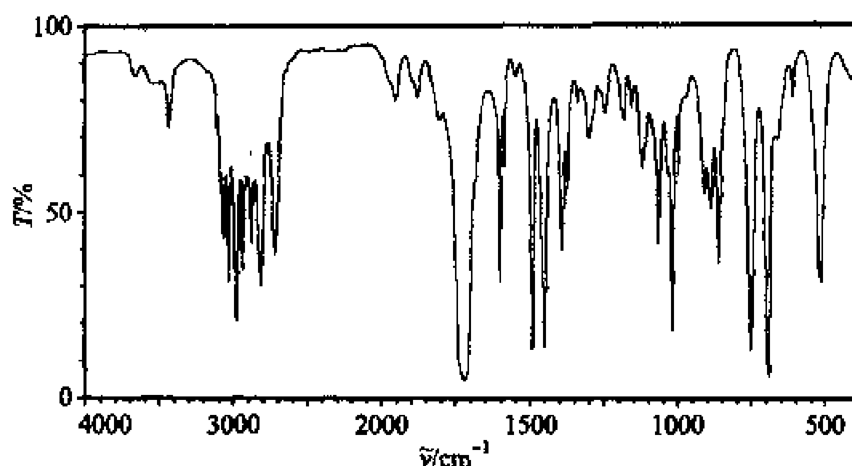


图 2.3.11 2-苯基丙醛的红外光谱图

醛基的 C—H 伸缩振动；1730 cm^{-1}是醛的 C═O 伸缩振动；1453 cm^{-1}、1497 cm^{-1}和 1600 cm^{-1}是苯环伸缩振动；700 cm^{-1}和 749 cm^{-1}则是 C—H 面外弯曲振动。

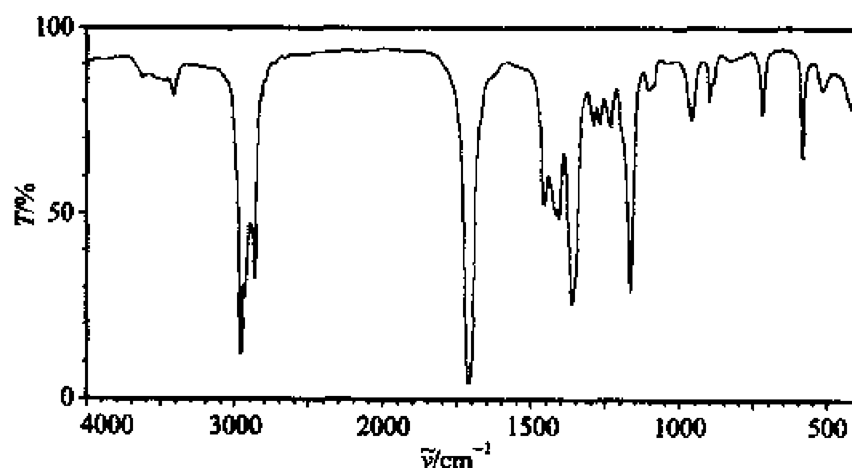


图 2.3.12 2-戊酮的红外光谱图

图 2.3.12 是 2-戊酮的红外光谱图，其中 2866 cm^{-1}，2930 cm^{-1}，2955 cm^{-1}是饱和 C—H 伸缩振动；1725 cm^{-1}是 C═O 的伸缩振动。

图 2.3.13 是苯乙酮的谱图，其中 1683 cm^{-1}为典型的与芳环共轭的 C═O 伸缩振动。

8. 羧酸

羧酸二聚体在 3300～2500 cm^{-1}区域展示很宽而且很强的 O—H 伸缩振动吸收。二聚体饱和脂肪酸的 C═O 基在 1720～1706 cm^{-1}处有吸收。由C—O伸缩和 O—H 弯曲振动引起的两个谱带分别出现在靠近 1320 ～ 1210 cm^{-1}和 1440 ～ 1395 cm^{-1}处。另一个特征谱带是由成键的 O—H 键的面外弯曲振动引

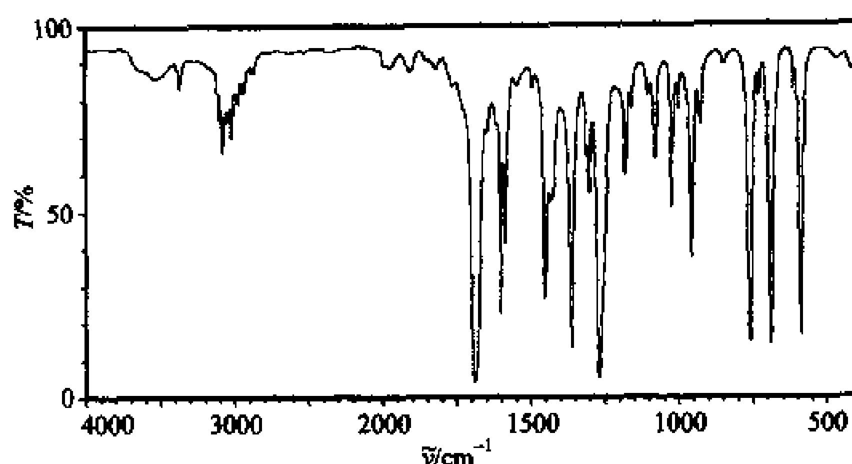


图 2.3.13 苯乙酮的红外光谱图

起的，出现在 920 cm^{-1}附近。

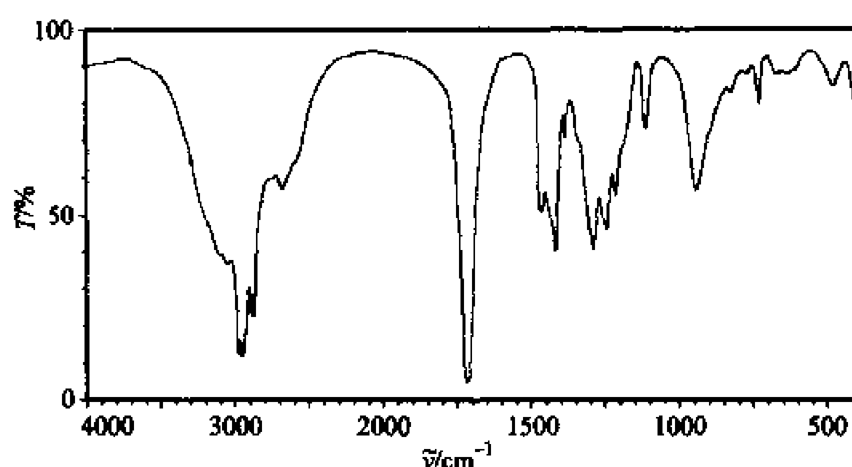


图 2.3.14 庚酸的红外光谱图

图 2.3.14 是庚酸的红外谱图，其中 2500～3300 cm^{-1}为 O—H 伸缩振动；2850 cm^{-1}、2920 cm^{-1}和 2950 cm^{-1}为 C—H 伸缩振动；1715 cm^{-1}为 C ═O 伸缩振动；1280 cm^{-1}是 C—O 伸缩振动；930 cm^{-1}是 O—H 面外弯曲振动。

9. 酯

饱和脂肪酸酯(除甲酸酯外)的 C ═O 吸收谱带是在 1750 ～ 1735 cm^{-1}区域。酯的 C—O 伸缩振动是由 C—C(═O)—O 和 O—C—C 两个不对称的振动组成，对应谱带出现在 1300～1000 cm^{-1}区域。

图 2.3.15 是乙酸苯酯红外谱图，其中 3040 cm^{-1}和 3070 cm^{-1}为苯环上的 C—H 伸缩振动；1770 cm^{-1}为 C ═O 伸缩振动；1593 cm^{-1}是苯环伸缩振动；1183 和 1205 cm^{-1}是酯基的特征峰。

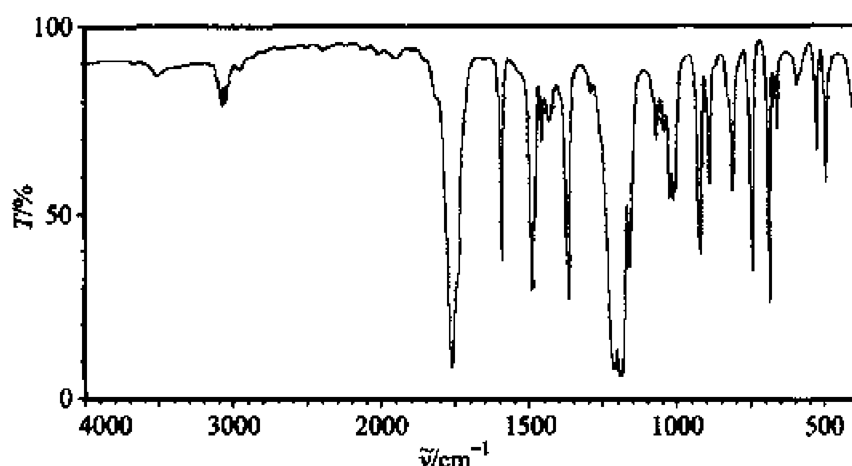


图 2.3.15 乙酸苯酯的红外光谱图

10. 胺

胺的 N—H 伸缩振动吸收出现在 3500～3100 cm^{-1}。伯胺在 3500 cm^{-1}和 3400 cm^{-1}出现两条谱带，分别对应于—NH_2 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动。仲胺于 3400 cm^{-1}附近出现一条谱带。C—N 的伸缩振动吸收出现在 1350～1000 cm^{-1}。

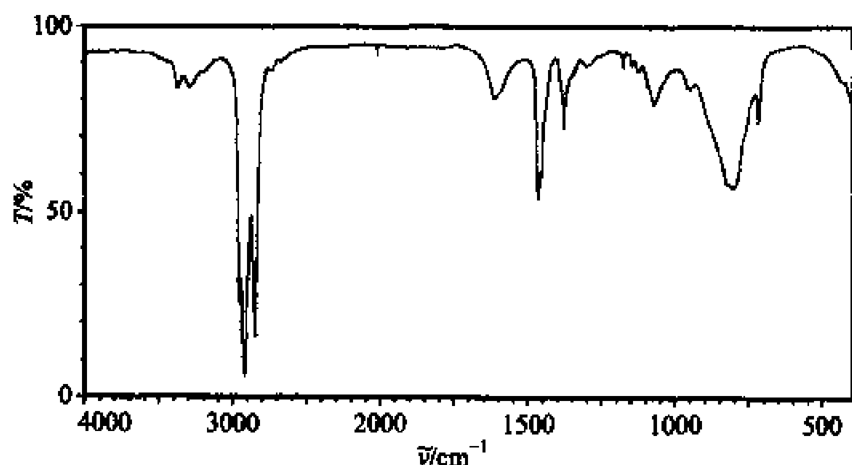


图 2.3.16 正辛胺的红外光谱图

图 2.3.16 为正辛胺的红外谱图，其中 3290 cm^{-1}和 3365 cm^{-1}是 N—H 伸缩振动；2817 cm^{-1}、2850 cm^{-1}和 2910 cm^{-1}是典型的饱和 C—H 伸缩振动峰；1063 cm^{-1}是氨基中 C—N 键的伸缩振动。

11. 腈

腈类的光谱特征是在三键伸缩振动区域有弱到中等的吸收。脂肪族腈在 2260 ～ 2240 cm^{-1}处有吸收，芳香族腈在 2240 ～ 2222 cm^{-1}处有吸收。C≡N 键极性较 C≡C 键强，因而 C≡N 谱带强度也较 C≡C 强。当 C≡N 与苯环或双键共轭时，谱带将向低波数位移。

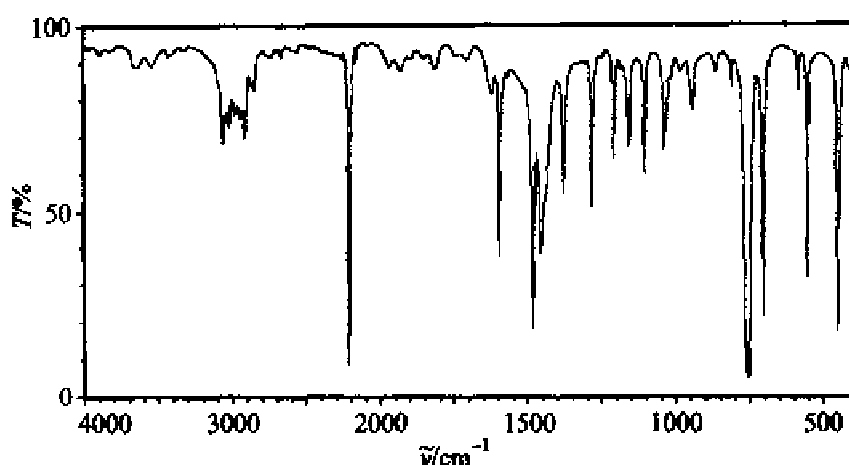


图 2.3.17　邻甲基苯甲腈的红外光谱图

图 2.3.17 是邻甲基苯甲腈的红外光谱图，其中 3025 cm^{-1}和 3070 cm^{-1}为芳环上的 C—H 伸缩振动峰；2860 cm^{-1}和 2910 cm^{-1}为饱和 C—H 伸缩振动；2210 cm^{-1}为 C≡N 伸缩振动。

12．酰胺

酰胺的特征吸收主要是由 N—H 伸缩振动（3500 ~ 3100 cm^{-1}），C═O 伸缩振动（1680 ~ 1630 cm^{-1}，酰胺 I 谱带）以及 N—H 弯曲振动（1655 ~ 1590 cm^{-1}，酰胺 II 谱带）组成。伯酰胺在 3350 cm^{-1}和 3150 cm^{-1}附近出现双峰，仲酰胺在 3200 cm^{-1}附近出现一条谱带。

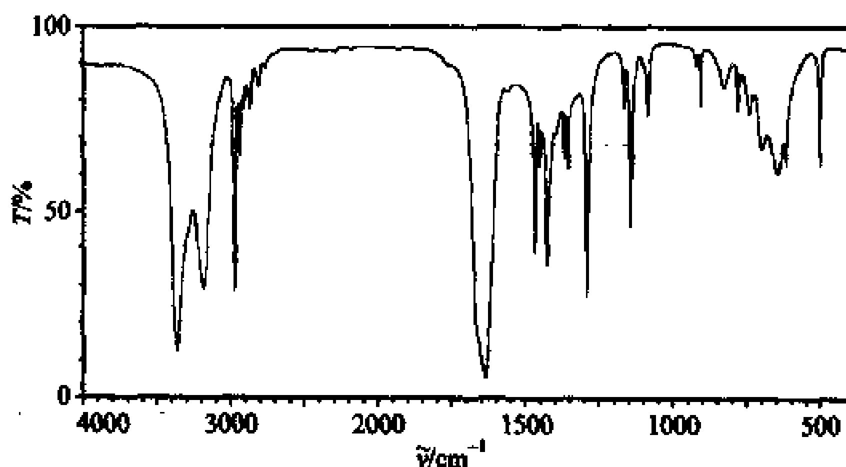


图 2.3.18　异丁酰胺的红外光谱图

图 2.3.18 是异丁酰胺的红外光谱图，其中 3350 cm^{-1}为 N—H 伸缩振动峰；2960 cm^{-1}是饱和 C—H 伸缩振动；C═O 伸缩振动（酰胺 I 谱带）和 N—H 弯曲振动（酰胺 II 谱带）重叠于 1640 cm^{-1}处形成一个宽峰。

13. 酸酐

酸酐中两个羰基振动耦合产生双峰。一般出现在 1850 ~1800 cm^{-1}和 1780 ~ 1740 cm^{-1}。酸酐的另一个特征吸收是 C—O 的伸缩振动，通常出现在 1300 ~1050 cm^{-1}范围。

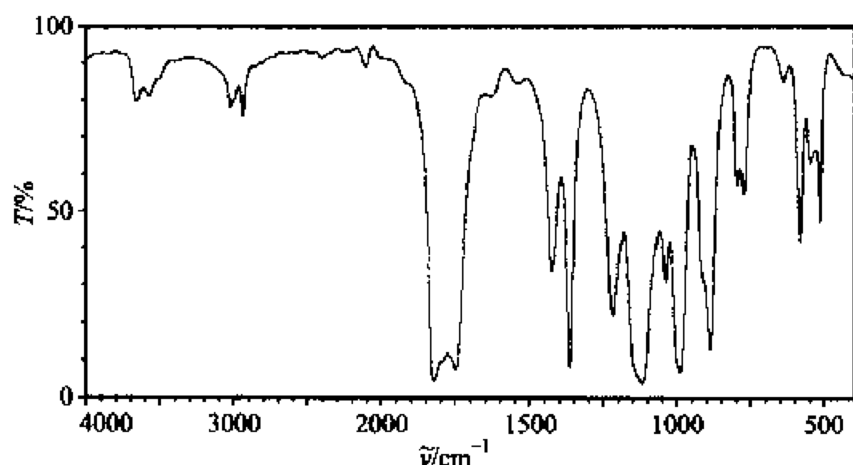


图 2.3.19 乙酸酐的红外光谱图

图 2.3.19 是乙酸酐的红外光谱图，其中 2880 cm^{-1}、2950 cm^{-1}和 2990 cm^{-1}是甲基的 C—H 伸缩振动；1758 cm^{-1}和 1825 cm^{-1}是 C ═O 伸缩振动；1040 cm^{-1}是 C—(C ═O)—O—(C ═O)—C 的伸缩振动。

§2.4 红外光谱的应用

红外光谱应用的一个重要方面是通过红外图谱的解析来了解分子的结构。解析红外图谱一般的方法是，首先依据化合物的分子式，利用下面的公式计算其分子的不饱和度。分子的不饱和度 = $[(2n+2)+t-m]\div 2$；式中 n 为分子中四价元素的数目；t 为分子中三价元素的数目；m 为分子中一价元素的数目。不饱和度可以提供如下信息：苯环的不饱和度为 4，脂环为 1，三键为 2，双键为 1。饱和链状化合物不饱和度为 0。

在依据化合物的不饱和度初步推测化合物的碳架类型的基础上，再根据各官能团的特征吸收峰来推测化合物的具体结构。一般先分析 3300 ~ 2800 cm^{-1}区域 C—H 伸缩振动吸收，以 3000 cm^{-1}为界，高于 3000 cm^{-1}为不饱和 C—H 伸缩振动吸收，可能为烯、炔、芳香化合物。低于 3000 cm^{-1}一般为饱和 C—H 伸缩振动吸收。若在稍高于 3000 cm^{-1}有吸收，则应在 2250 ~ 1450 cm^{-1}区域分析不饱和碳碳键的伸缩振动吸收特征峰。根据烯、炔和芳环振动吸收的明显差别判断化合物种类。若为烯或芳香化合物则还应进一步解析指纹区

$1000\sim650\ cm^{-1}$频区,以确定取代基个数和位置。碳骨架类型确定后,再依据其他官能团,如C═O,O—H,C—H,C—N等的特征吸收来判定化合物的结构。解析时应注意把描述各官能团的相关峰联系起来,以准确判定官能团的存在。例如$2820\ cm^{-1}$、$2720\ cm^{-1}$(醛基C—H伸缩振动)和$1750\sim1700\ cm^{-1}$(醛基C═O伸缩振动)的三个峰说明醛基的存在。

例1 推测有如图2.4.1所示IR图谱,分子式为C_8H_8O的化合物的可能结构。

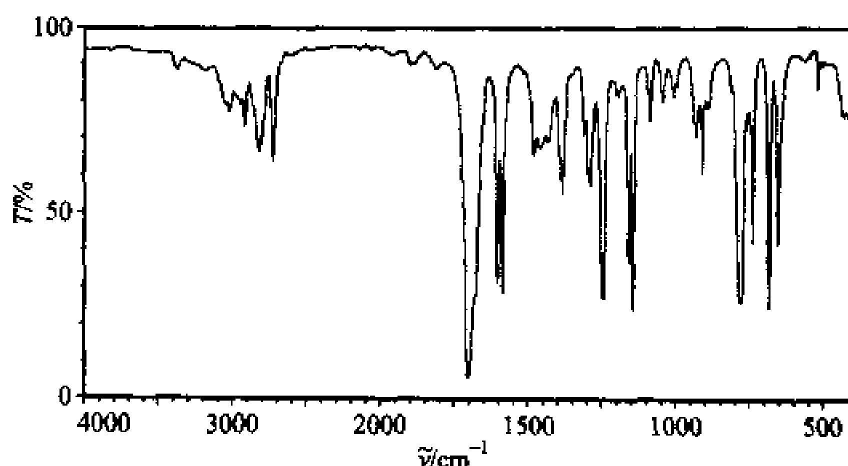
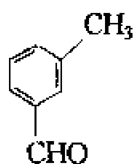


图2.4.1 化合物C_8H_8O的红外光谱图

首先计算化合物的不饱和度为5,此化合物可能含有苯环。$3000\ cm^{-1}$以上有吸收,表明有不饱和C—H伸缩,可能为烯、炔、芳香化合物。$1600\ cm^{-1}$、$1580\ cm^{-1}$处的吸收表明此化合物含有苯环,再结合指纹区$780\ cm^{-1}$、$690\ cm^{-1}$处的吸收,可推测此化合物为间位取代苯。$1710\ cm^{-1}$处的吸收(C═O伸缩)表明分子中有羰基,$2820\ cm^{-1}$、$2720\ cm^{-1}$处的吸收(醛基C—H伸缩振动)显示此化合物含有醛基。结合化合物的分子式,可知此化合物为间甲基苯甲醛。



例2 分子式为C_8H_4O的化合物的IR图谱如图2.4.2所示,推测该化合物的可能结构。

首先计算化合物的不饱和度为2,此化合物可能为烯、炔及含有羰基的化合物。$3300\ cm^{-1}$处的宽带吸收,对应于羟基的伸缩振动吸收,结合$1040\ cm^{-1}$处的吸收,对应于C—O的伸缩振动,可推测此化合物含有O—H。由此可排除化合物含有羰基的可能性。再从$2110\ cm^{-1}$处的吸收可知此化合物有碳碳三键吸

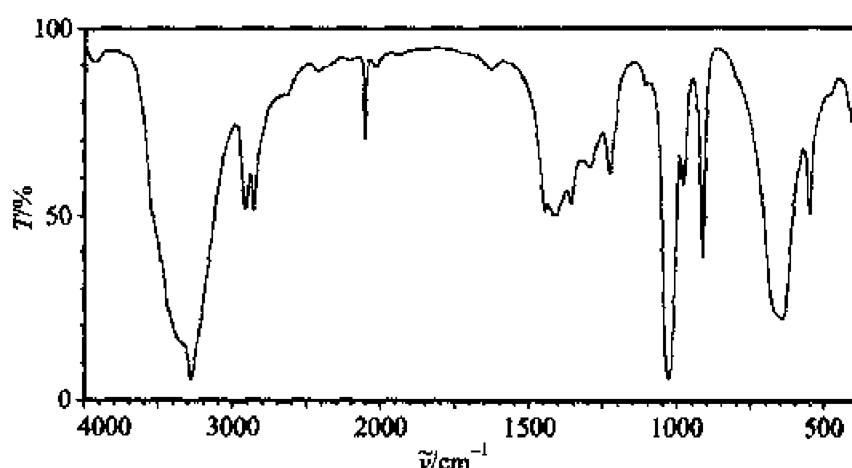


图 2.4.2 化合物 C_3H_4O 的红外光谱图

收。结合化合物的分子式可知此化合物为 2 - 炔丙醇。



$$CH \equiv C-CH_2OH$$

例 3 化合物分子式为 C_7H_8O，IR 图谱如图 2.4.3 所示。推测其可能的分子结构。

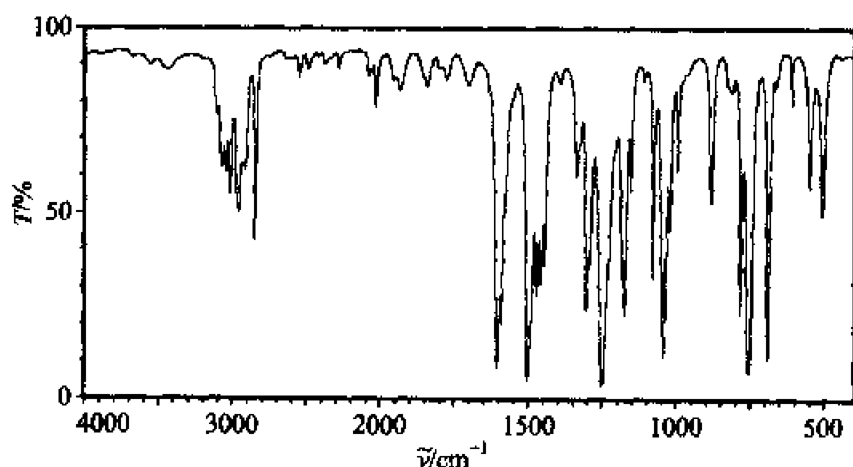


图 2.4.3 化合物 C_7H_8O 的红外光谱图

首先计算化合物的不饱和度为 4，可能含有苯环。在 3000 cm^{-1}以上有吸收，以及 1600 cm^{-1}、1500 cm^{-1}处的吸收，表明此化合物含有苯环(—C_6H_5)，770 cm^{-1}、700 cm^{-1}处的吸收表明苯环取代为单取代。分子式为 C_7H_8O，除去苯环(—C_6H_5)后残余部分组成为 CH_3O，那么是苯甲醚还是苯甲醇呢？再看 3300 cm^{-1}附近无吸收，而 1250 cm^{-1}、1040 cm^{-1}却有芳香脂肪醚 C—O 的吸收，表明此化合物为苯甲醚。

§2.5　拉曼光谱仪及应用简介

拉曼光谱分析就是基于拉曼散射效应，对与入射光频率不同的散射光谱所进行的分析方法。20世纪30年代末曾用于分子结构的研究，但由于当时使用的光源强度不高，产生的拉曼效应太弱，很快被红外光谱所取代。从60年代起，随着激光技术的飞速发展，引入新型激光作为激发光源的拉曼光谱技术得到了迅速的发展，相继出现了一些新的拉曼光谱技术以及与其他分析方法的联用技术，例如表面增强拉曼光谱、傅里叶变换拉曼光谱、拉曼显微镜等等。目前，拉曼光谱分析技术已在化学化工、生物医学、环境科学和半导体电子技术等各种领域得到广泛的应用。

2.5.1　仪器简介

拉曼光谱仪和其他光谱仪基本相同，一般可分为单色光源（激光）、样品光路、分光系统（单色仪）、接收检测装置和计算机等部分。拉曼光谱仪主要使用的激光器有He—Ne，Ar^+，Kr^+等气体激光器以及二极管泵浦的YAG:Nd激光器。在用于共振拉曼光谱或选择性激发时，也可使用输出波长连续可调的染料和蓝宝石激光器。图2.5.1是激光拉曼光谱仪的示意图。以一束激光照射样品，用光谱仪收集并分析，就得到了由样品散射所产生的与入射光频率不同的散射光谱，即拉曼光谱。

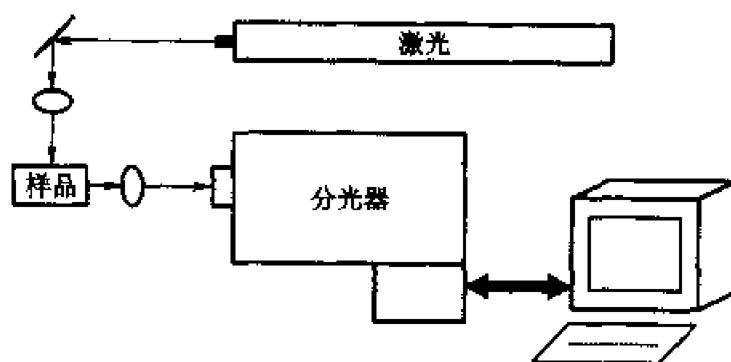


图2.5.1　激光拉曼光谱仪示意图

根据分光原理的不同，拉曼光谱仪分为色散型（光栅光谱系统）和干涉型（傅里叶变换系统）两大类。从1986年开始发展起来的傅里叶变换（FT）拉曼光谱技术，采用近红外激光作光源，避免了荧光干扰和样品破坏，可以穿透生物组织，能直接获取生物组织内分子的有用信息；同时FT技术的应用使它可通过一次扫描完成全波段范围的测定，并具有分辨率高、波数精度和重现性好的优点，可

进行差谱等光谱数据的处理。与传统的色散型光谱仪相比,它也具有信噪比低、低波数范围不能测量的弱点,更为重要的,由于水对近红外光的吸收,影响了FT拉曼光谱仪测量水溶液的灵敏度;而黑体辐射也限制了FT拉曼光谱仪对高温样品的测量。

2.5.2 特点及应用概况

拉曼位移一般为10～4000 cm^{-1},对应于分子转动或振－转能级的跃迁。因此与红外光谱一样,拉曼光谱可提供分子结构的信息。不同的是,拉曼光谱来源于电磁辐射场(光)与分子诱导偶极的相互作用,是由具有对称分布的键的对称振动引起的。而红外光谱来源于分子偶极矩变化,是由分子的不对称振动引起。两种技术包含的信息通常是互补的。当原子间的某个键产生一个很强的红外信号时,对应的拉曼信号则较弱甚至没有,反之亦然。因此,两种方法互相配合,可作为判断化合物结构的重要手段。

一般来说,任何两种不同的化合物均给出不同的拉曼谱图,即各谱带的波数和强度不同,由此可以对化合物进行定性分析鉴定。而另一方面,不同化合物中同一基团或化学键又能给出波数相近的拉曼谱带,借此又可进行官能团的鉴别。

拉曼光谱技术具有非破坏性、几乎不需要样品制备,可直接测定气体、液体和固体样品,并且可用水作溶剂。因此在含水溶液、不饱和碳氢化合物、聚合物结构、生物和无机物质以及医药制品等方面的分析比红外光谱分析法优越。

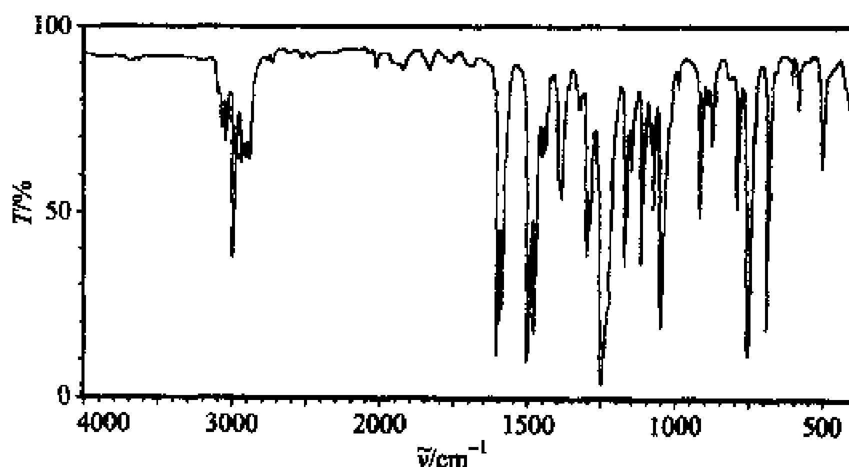
在无机化合物研究方面,拉曼光谱可用于对各种矿化物如碳酸盐、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐、硫酸盐、钼酸盐、钨酸盐、氧化物和硫化物等的分析,也能鉴定红外光谱难以鉴定的高岭土、多水高岭土及陶土等。在对过渡金属配合物、生物无机化合物以及稀土类化合物等的研究中也都取得了良好的效果。用拉曼光谱还可测定硫酸、硝酸等强酸的解离常数等。

在有机化合物研究方面,由于拉曼光谱振动叠加效应较小,谱带较为清晰,倍频和组频很弱,易于进行偏振度测量,以确定分子的对称性,因此比较容易确定谱带归属,在不饱和碳氢化合物、杂环化合物、染料以及有机化合物的结构表征等方面而均获得了成功。

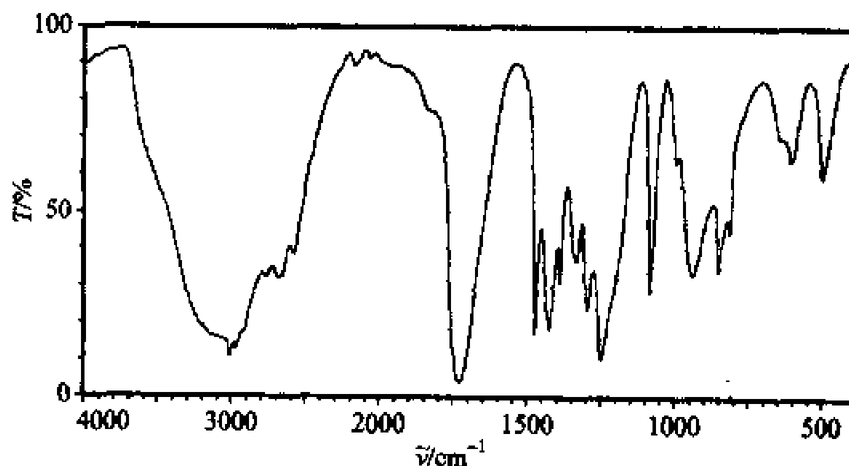
拉曼光谱也用于高聚物的硫化、风化、降解、结晶度和取向性等方面的研究。在生物体系研究方面,拉曼光谱可直接对生物环境中(水溶液体系、pH接近中性等)的酶、蛋白质、核酸等具有生物活性物质的结构进行研究。利用表面增强技术,研究人员解决了生物化学、生物物理和分子生物学中的许多问题,包括提供分子的特殊基团(如芳环以及氨基酸中的氨基、羧基等)与界面的相互作用、生物分子与金属表面的键合方式等。研究人员还尝试利用拉曼光谱技术研究各种疾病和药物的作用机理。

习　题

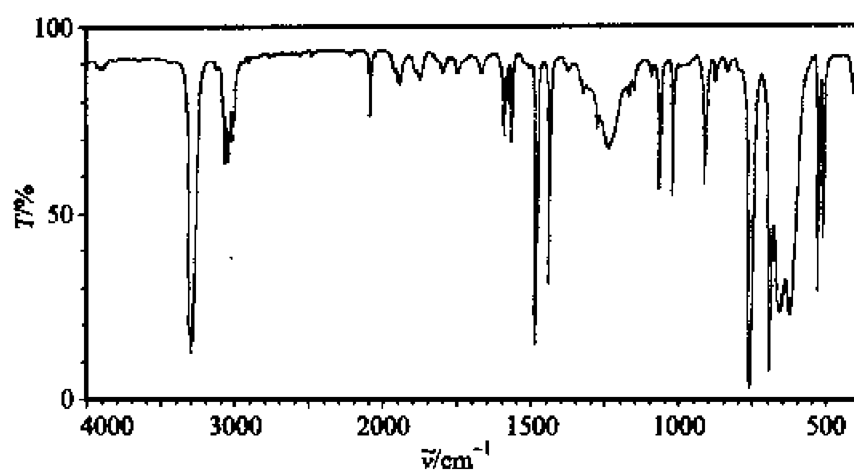
1. 何谓红外吸收光谱？它是如何得到的？
2. 简述色散型红外光谱仪的工作原理。
3. 与色散型红外光谱仪相比，傅里叶红外光谱仪有哪些优点？
4. 压片法制取固体红外样品时，为什么其颗粒要磨细至小于红外辐射的短波长？
5. 测试条件对红外光谱有哪些影响？
6. 根据所给红外光谱图给出化合物 $C_8H_{10}O$ 的一个或几个结构式：



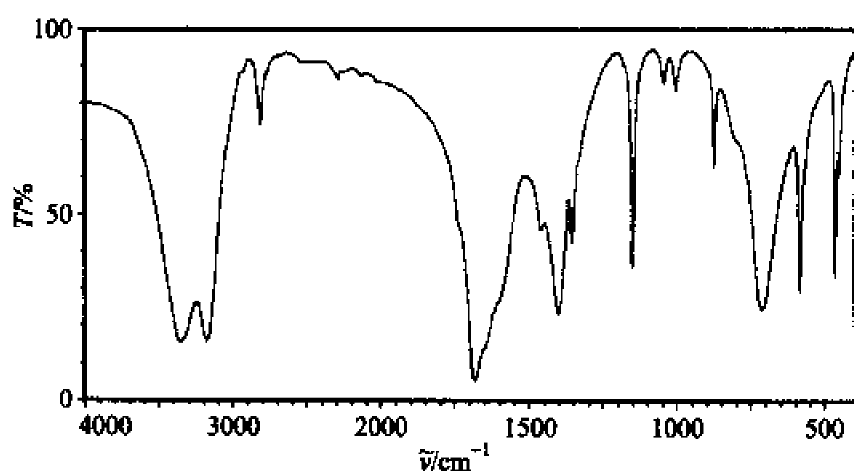
7. 根据所给红外光谱图给出化合物 C_8H_6 的一个或几个结构式：



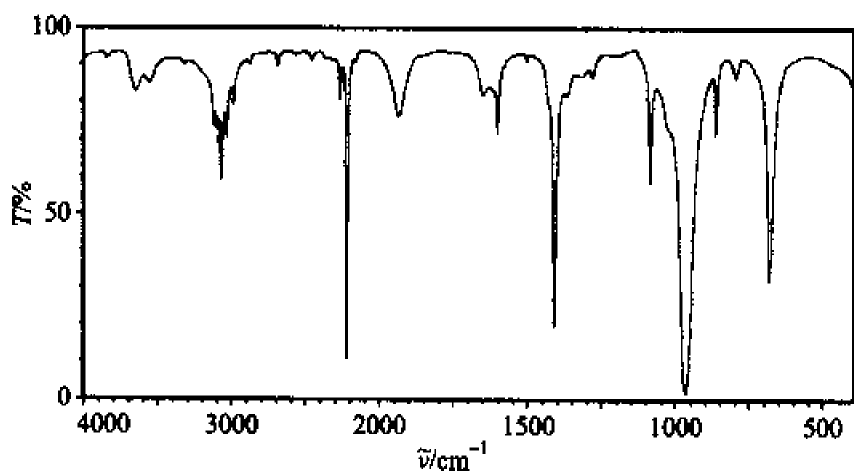
8. 根据所给红外光谱图给出化合物 $C_3H_6O_2$ 的一个或几个结构式。(见 A)
9. 根据所给红外光谱图给出化合物 C_2H_5NO 的一个或几个结构式。(见 B)
10. 根据所给红外光谱图给出化合物 C_3H_3N 的一个或几个结构式。(见 C)
11. 根据所给红外光谱图给出化合物 C_9H_{12}的一个或几个结构式。(见 D)
12. 根据所给红外光谱图给出化合物 C_9H_{12}的一个或几个结构式。(见 E)
13. 根据所给红外光谱图给出化合物 C_4H_8O 的一个或几个结构式。(见 F)


100
T/%
50
0
4000 3000 2000 1500 1000 500
$\tilde{\nu}$/cm^{-1}

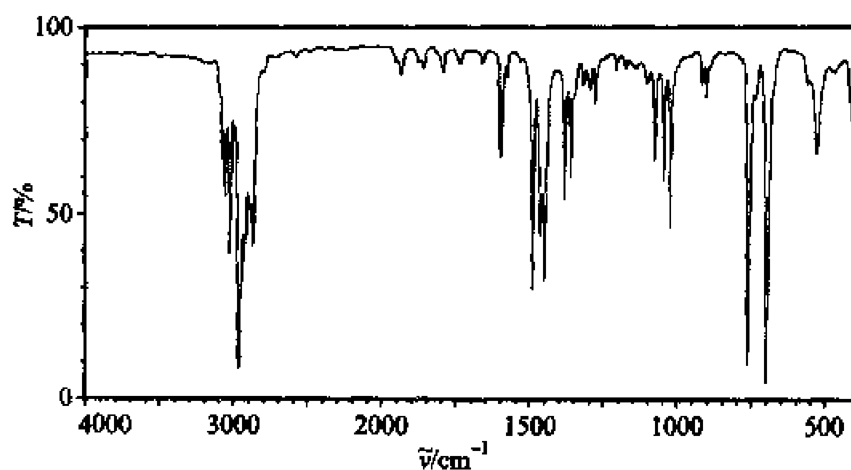
A


100
T/%
50
0
4000 3000 2000 1500 1000 500
$\tilde{\nu}$/cm^{-1}

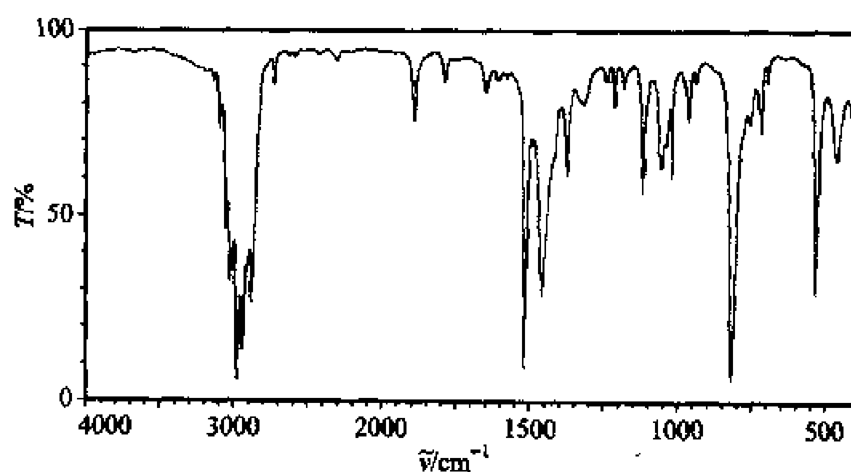
B


100
T/%
50
0
4000 3000 2000 1500 1000 500
$\tilde{\nu}$/cm^{-1}

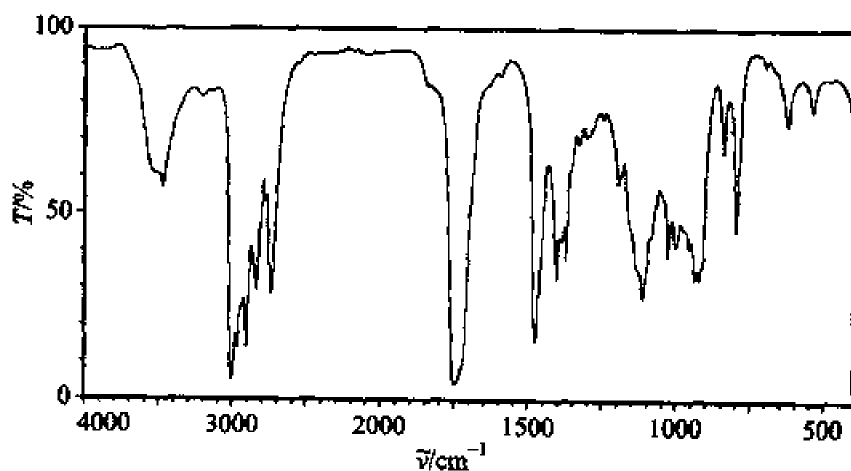
C



D



E

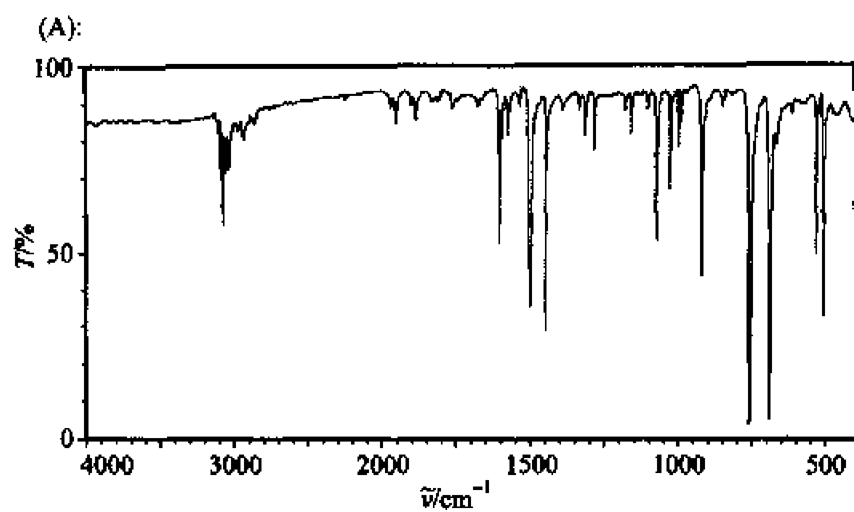


F

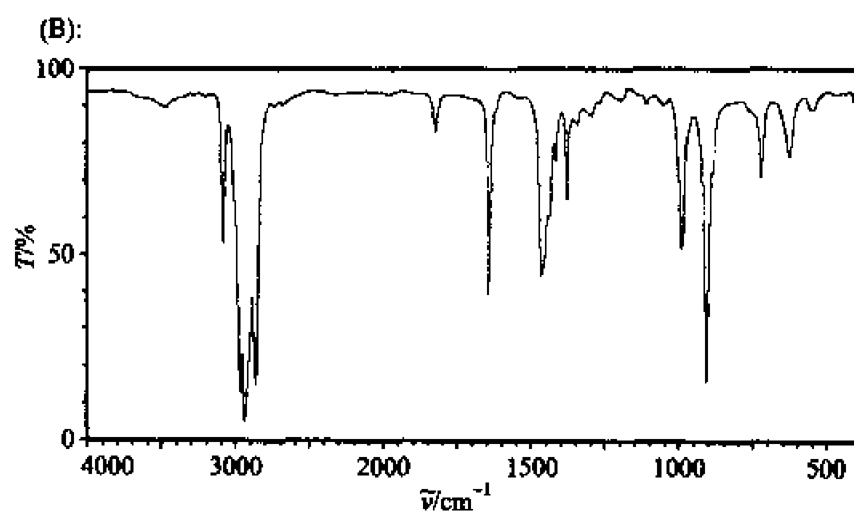
14. 请将列出的化合物名称与适当的红外光谱相对应，在每一光谱中识别其特征谱带。

(1) 1-辛烯；(2) 二苯基乙炔；(3) 异丁胺；(4) 丁酰胺；(5) 乙酸正丁酯；(6) 苯甲醛；(7) 4-甲基-4-羟基-2-戊酮；(8) 间甲基苯甲酸

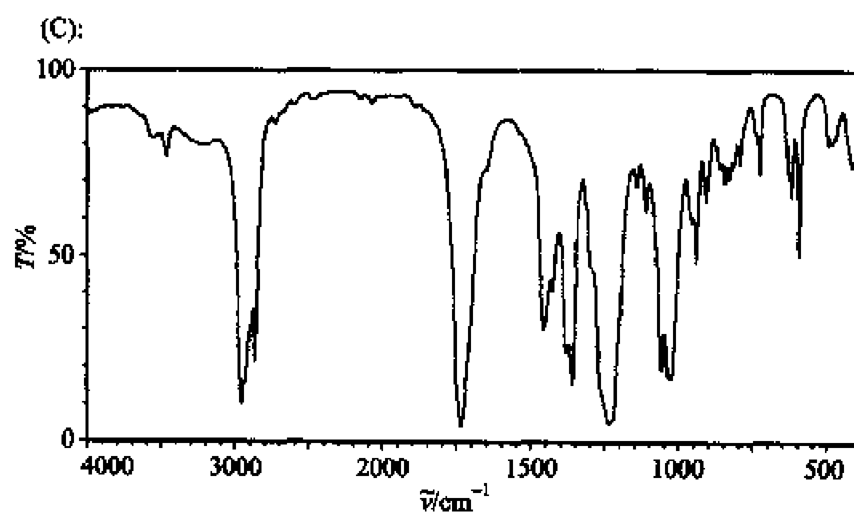
(A):

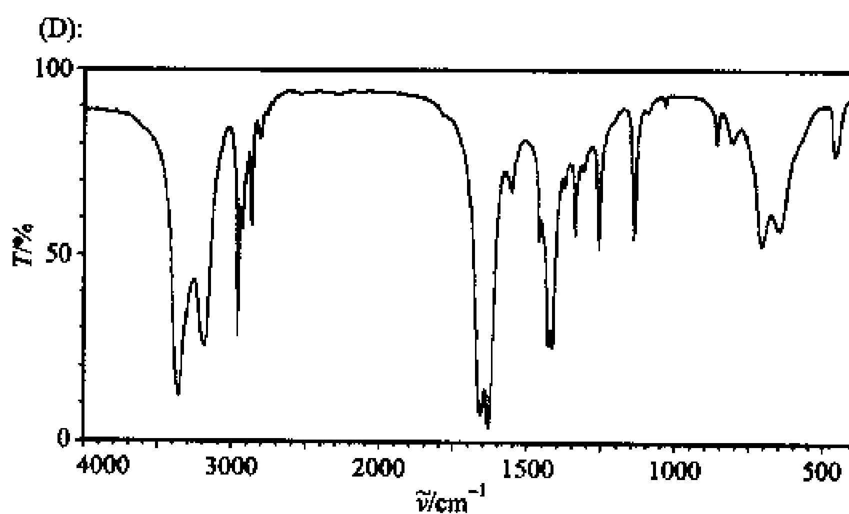

100
50
0
T/%
4000
3000
2000
1500
1000
500
ṽ/cm⁻¹

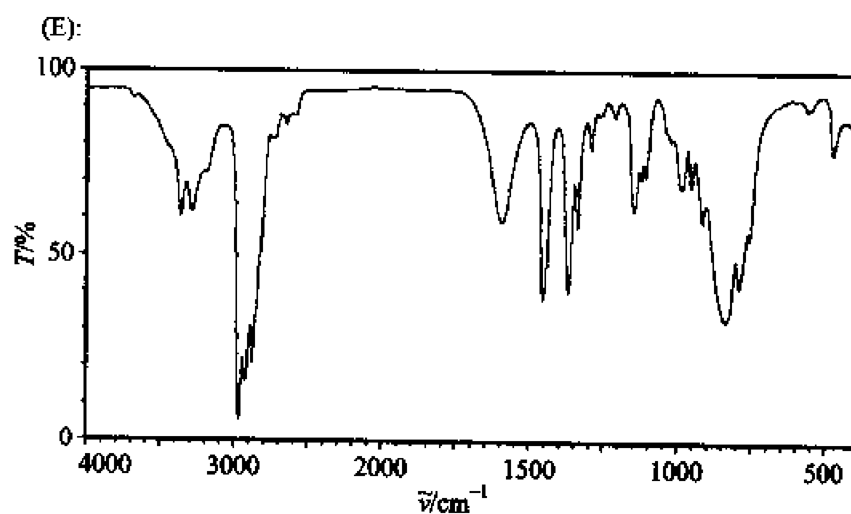
(B):

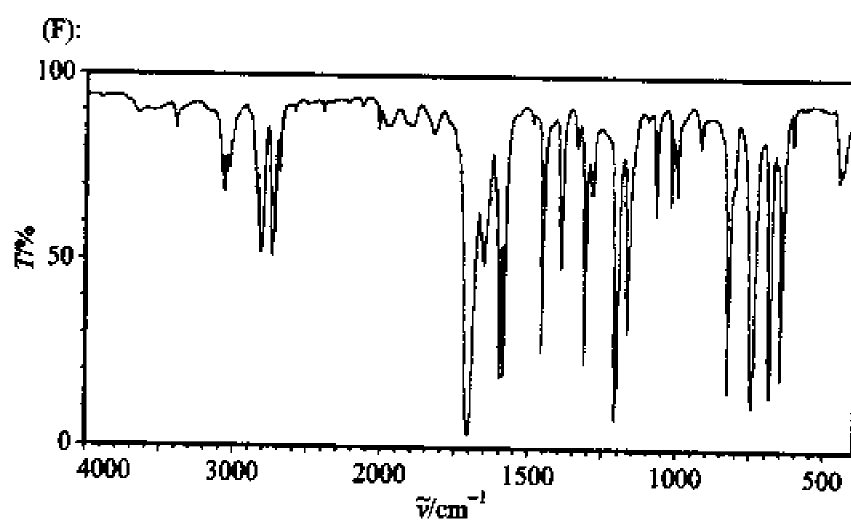

100
50
0
T/%
4000
3000
2000
1500
1000
500
ṽ/cm⁻¹

(C):

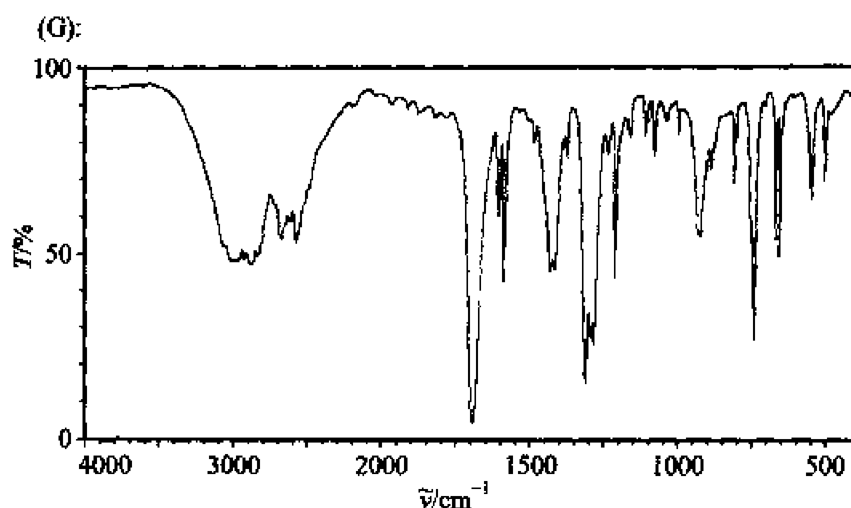

100
50
0
T/%
4000
3000
2000
1500
1000
500
ṽ/cm⁻¹


(D):
100
50
0
T/%
4000 3000 2000 1500 1000 500
ṽ/cm⁻¹

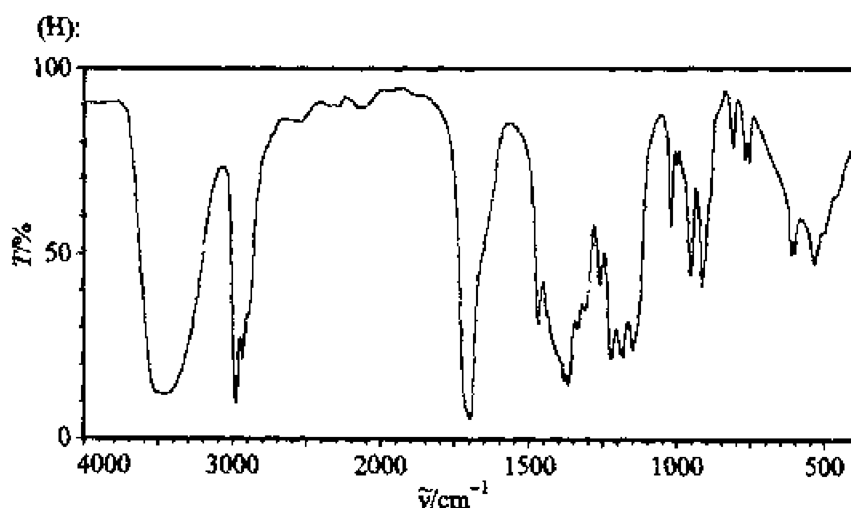

(E):
100
50
0
T/%
4000 3000 2000 1500 1000 500
ṽ/cm⁻¹


(F):
100
50
0
T/%
4000 3000 2000 1500 1000 500
ṽ/cm⁻¹

(G):



(H):



参考阅读材料

1. 邓景发,范康年．物理化学．北京:高等教育出版社,1997

2. Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4th Ed. John Wiley & Sons Inc, 1981

3. Graham Solomons T W. Organic Chemistry. 6th Ed. John Wiley & Sons Inc, 1996

4. 赵藻藩,周性尧,张悟铭,赵文宽．仪器分析．北京:高等教育出版社,1990

5. 高鸿．分析化学前沿．北京:科学出版社,1991

6. 唐恢同．有机化学物的光谱鉴定．北京:北京大学出版社,1992

7. 北京大学化学系编．仪器分析教程．北京:北京大学出版社,1997

8. 宁永成．有机化学物结构鉴定与有机波谱学．第二版．北京:科学出版社,2000

9. Wilson E B, Decius J C and Cross P C. Molecular Vibration. Dover, 1980;中译本:胡皆汉译．分子振动．北京:科学出版社,1985

10. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950;中译本:王鼎昌译．分子光谱与分子结构 第一卷、双原子分子光谱,北京:科学出版社,1983

11. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1945; III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. New York: Van Nostrand, Reinhold, 1966

第三章　紫外－可见吸收光谱

分子的价电子在吸收辐射并跃迁到高能级后所产生的吸收光谱，通常被称为电子光谱，由于其波长范围是在光谱的可见和紫外区，所以电子光谱又叫紫外－可见光谱。

利用紫外－可见吸收光谱来进行定量分析由来已久，公元60年古希腊已知道利用五味子浸液来估计醋中铁的含量。这一古老的方法由于最初是运用人的眼睛来进行检测，所以又叫做比色法。20世纪30年代产生了第一台光电比色计，40年代出现的Bakman UV分光光度计则促进了新的分光光度法的发展。随着电子技术和计算机的发展，紫外和可见分光光度计已向着微型化、自动化、在线和多组分同时测定等方向发展，并已取得较多的成果。

由于物质的电子光谱是其分子中离域的价电子吸收，因此在定性分析中缺少基团和结构的特征性，但它与其他谱学方法结合起来后就有着其独特的作用。

§3.1　紫外－可见光谱仪

测量紫外和可见光谱的光谱仪又叫做紫外－可见分光光度计，其工作原理为：由光源产生的连续辐射，经单色器后获得单色光，通过液槽中的待测溶液后，一部分被待测溶液所吸收，未被吸收的光到达光检测器，使光信号转变成电信号并加以放大，最后将信号数据显示或记录下来。

3.1.1　紫外－可见光谱仪的主要组成部分

1. 光源

它提供180～1000 nm波长的连续辐射。常用的有氢灯、氘灯(适用于紫外区180～370 nm)，钨灯和卤钨灯(适用于可见区340～1000 nm)。此外，还有激光光源等。

2. 单色器

把来自光源的复合光分解成单色光，并能连续调节。其中色散元件可以采用棱镜或光栅，入口狭缝和出口狭缝则可调节出射单色光的带宽和纯度。

3. 样品槽

又叫吸收槽，通常用玻璃或石英制成，用来盛放被测溶液，前者适用于可见到近红外区，后者适用于紫外到近红外区。根据测量需要，样品槽可以有不同的

形状以及不同光路长度的设计。现代的紫外分光光度计大都具有光度标尺扩张和光度标尺压缩，因此已不需要改变样品槽的光路长度。

4．接收放大系统

其功能是将吸收谱带的光辐射信号转变成电信号，然后进行放大、变换、伺服控制等。常用的光电接收器件有硒光电池、光电管和光电倍增管等。现在一般都采用光电倍增管，光电流可放大至 $10^6 \sim 10^7$ 倍。此外，使用积分电路形式的硅光电二极管阵列也已被广泛地用作光谱检测器。

5．显示或记录器

其作用是将放大的信号通过电流表、数字显示装置或记录仪将结果显示或记录下来。

3.1.2 紫外－可见光谱仪的类型

紫外－可见光谱仪根据其光通路设计的不同，可以分为两类，一类叫做单光束分光光度计，另一类是双光束分光光度计。

1．单光束分光光度计

从光源到检测器只有一条光路，其光路图如图 3.1.1 所示。

从光源 D_2 或 W 发射的连续辐射经过凹面聚光镜 M_1，平面反射镜 M_2，再经狭缝 S 到达准直镜 M_3，此时形成的平行光束进入棱镜 P 被色散后，在棱镜镀铝面上被反射，又重新进入棱镜再一次色散，并经 M_3 反射，通过狭缝 S 和样品槽 S_a，最终到达光电倍增管 PM，经过转换，放大处理后，即可被显示或记录下来。通常单光束分光光度计又可分为手动型和自动记录型两种。早期的分光光度计大多为该种类型。

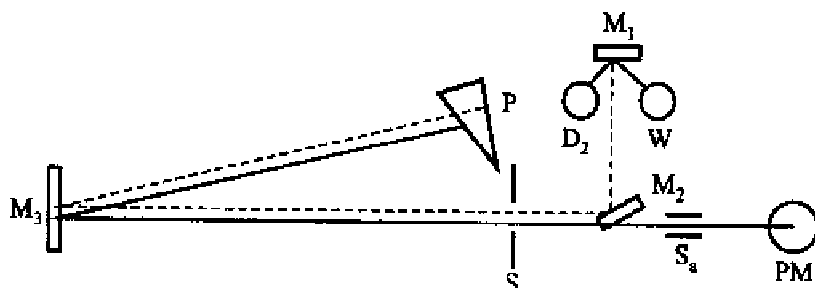


图 3.1.1 单光束分光光度计光路图

2．双光束分光光度计

从光源到检测器有两条光通路，样品光路和参比光路，仪器的设计可自动消除空白吸收，不需空白调零操作。其光路图如图 3.1.2 所示。

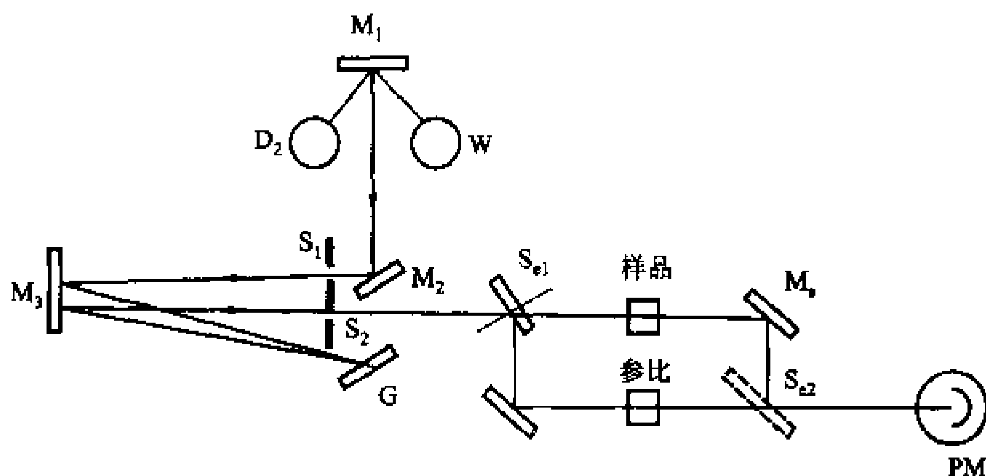


图 3.1.2 双光束分光光度计光路图

从光源 D_2 或 W 发射的辐射经反射镜 M_1、平面反射镜 M_2、入口狭缝 S 到达准直镜 M_3 形成平行光束，到达光栅 G，被色散后，经 M_3，出口狭缝 S_2，再经扇形镜 S_{e1} 和反射镜 M_4，交替地进入样品槽和参比槽，最后又交替地经过 S_{e2}，最终到达光电倍增管 PM，经过转换，放大处理后，即被显示或记录下来。

20 世纪 80 年代后，双光束紫外光谱仪已发展到带微机、荧光屏显示、图像打印等一个很高的水平。

§ 3.2 影响紫外光谱的因素

3.2.1 紫外光谱吸收带的分类

紫外及可见光谱包括有几个谱带系，不同的谱带相当于不同电子能级的跃迁。

1. 远紫外(真空紫外)吸收带

烷烃化合物的吸收带，如 C—C、C—H 基团中，为 $\sigma\to\sigma^*$ 跃迁，最大吸收波长 <200 nm，范围在 10~200 nm。

2. 尾端吸收带

饱和卤代烃、胺或含杂原子的单键化合物的吸收带，由于这类化合物含一个或几个孤对电子，因此产生 $n\to\sigma^*$ 跃迁，其范围从远紫外区末端到近紫外区，在 200 nm 附近。

3. R 带

共轭分子的含杂原子基团的吸收带，如 C=O，N=O，NO_2，N=N 等基团，由 $n\to\pi^*$ 跃迁所产生，为弱吸收带，摩尔吸光系数 κ 通常 $<100\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$；随溶剂极性的增加，R 带会发生蓝移，附近如有强吸收带，R 带有时会红移，有时观察不到。

4. K带

共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收带，如共轭烯烃、烯酮等。K带的吸收强度很高，一般 $\kappa > 10\ 000\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。

5. B带

芳香和杂环化合物 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的特征吸收带，κ 大约在 $250 \sim 3000\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 间。苯的B吸收带在 230～270 nm 间，并出现包含有多重峰或精细结构的宽吸收带。但取代芳烃的B带精细结构会消失，极性溶剂也会使精细结构消失。

6. E带

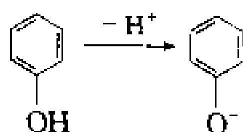
也是芳香结构的特征吸收带，由处于环状共轭的三个乙烯键的苯型体系中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生。E带又可分为 E_1 和 E_2 带。E带属强吸收带，$\kappa > 10\ 000\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。

3.2.2 测试条件对紫外-可见吸收谱带的影响

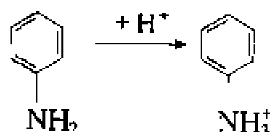
1. 化学环境

样品的化学环境对谱带的波长位移及强度变化有着重要的影响，其中对谱带位移产生较大影响的主要有酸度和溶剂效应。

(1) 酸度的影响　由于酸度的变化会使有机化合物的存在形式发生变化，从而导致谱带的位移，例如苯酚：



随着 pH 值的增高，谱带就会红移，吸收峰分别从 211 nm 和 270 nm 位移到 236 nm 和 287 nm。又如苯胺：



随着 pH 值的降低，谱带会蓝移，吸收峰分别从 230 nm 和 280 nm 处位移到 203 nm 和 254 nm 处。

另外酸度的变化还会影响到络合平衡，从而造成有色络合物的组成发生变化，而使得吸收带发生位移，例如 Fe(Ⅲ)与磺基水杨酸的络合物，在不同 pH 时会形成不同的络合比，从而产生紫红、橙红、黄色等不同颜色的络合物。

(2) 溶剂效应　紫外吸收光谱中有机化合物的测定往往需要溶剂，而溶剂尤其是极性溶剂，常会对溶质的吸收波长、强度及形状产生较大影响。在极性溶

剂中，紫外光谱的精细结构会完全消失，其原因是极性溶剂分子与溶质分子的相互作用，限制了溶质分子的自由转动和振动，从而使振动和转动的精细结构随之消失。

一般来说，溶剂对于产生 $\pi \to \pi^*$ 跃迁谱带的影响表现为：溶剂的极性越强，谱带越向长波长方向位移。这是由于大多数能发生 $\pi \to \pi^*$ 跃迁的分子，激发态的极性总是比基态极性大，因而激发态与极性溶剂之间发生相互作用而导致的能量降低的程度就要比极性小的基态与极性溶剂发生作用而降低的能量大，因此要实现这一跃迁的能量也就小了。

另一方面，溶剂对于产生 $n \to \pi^*$ 跃迁谱带的影响表现为：溶剂的极性越强，$n \to \pi^*$ 跃迁的谱带越向短波长位移。这是由于非成键的 n 电子会与极性溶剂相互作用形成氢键，从而较多地降低了基态的能量，而使得跃迁的能量增大，紫外吸收光谱就发生了向短波长方向的位移。

2. 仪器的测试性能

影响紫外－可见吸收谱带的另一主要因素，即是仪器的测试性能。其中最主要的有：

(1) 仪器的单色性(即仪器的分辨率)　一般要求对于双光束紫外及可见分光光度计在 260 nm 处，仪器应该能够分辨间隔为 0.3 nm 的谱线。分辨率低有时就会使相邻峰无法分开，而给定性或结构分析带来困难。对于定量分析来说，就会产生误差。

(2) 仪器的波长精度　波长误差会使紫外光谱发生严重位移而导致分析结果错误，因此必须对仪器进行定期的经常校止。

(3) 仪器的测光精度　指的是仪器上测得的透光度或吸光度与真实值之间的偏差。精密的紫外光谱仪可以达到 ±0.001 A。

除了上述的主要影响因素外，影响紫外－可见光谱的测量因素还有很多，这里就不一一介绍了。

§3.3 有机化合物的紫外光谱

3.3.1 共轭烯烃的紫外吸收

伍德沃德(Woodward)对共轭二烯和共轭烯酮类化合物的最大吸收波长($\pi \to \pi^*$ 跃迁)，提出了进行计算的经验规则，这些规则被称为伍德沃德规则。表 3.3.1 列出了有关共轭二烯的最大紫外吸收波长的计算规则。

表 3.3.1 共轭二烯 λ_{max} 计算规则(乙醇溶液中)

母体和取代基团		λ_{max}/nm
母体:链状共轭二烯基本值		217
同环(六元环)共轭二烯基本值		253
异环(六元环)共轭二烯基本值		214
取代基:每延伸一个共轭双键		+30
每增加一个环外双键		+ 5
每一个烷基取代基	—R	+ 5
每一个酰氧基	—O—CO—R	+ 0
每一个烷氧基	—O—R	+ 6
每一个烷硫基	—S—R	+30
每一个卤原子	—Cl,—Br	+ 5
每一个 *N*,*N* 二烷氨基	$—NR_2$	+60

说明:

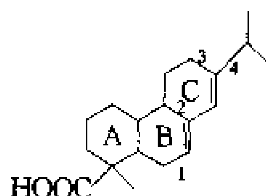
① 如是五元或七元环,则异环基本值是 228 nm,同环基本值是 241 nm。同环、异环共存时,按同环计算。

② 如果含有四个以上的共轭双键,本规则不再适用。

③ 如是交叉共轭也不适用,例如 [结构式] ,另外芳香族化合物也不适用。

④ 在不同的溶剂中会有变化,需加上不同的溶剂校正值。

例 1



计算值为 λ_{max} = 214 nm(基本值)

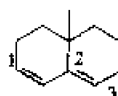
+ 4×5 nm(烷基或环的剩余部分)

+ 5 nm(环外双键)

= 239 nm

实验值为 λ_{max} = 241 nm

例 2



胆甾－3,5－二烯

计算值为 λ_{max} = 214 nm(基本值)

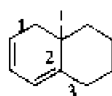
+ 3×5 nm(烷基或环的剩余部分)

+ 5 nm(环外双键)

= 234 nm

实验值为 λ_{max} = 235 nm (κ 19 000 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$)

例 3



胆甾－2,4－二烯;

计算值为 λ_{max} = 253 nm(基本值)

+ 3×5 nm(烷基或环的剩余部分)

+ 5 nm(环外双键)

= 273 nm

实验值为 λ_{max} = 275 nm (κ 10 000 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$)

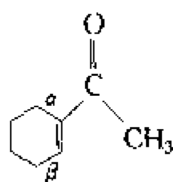
3.3.2 共轭烯酮的紫外吸收

表 3.3.2 给出了共轭烯酮 λ_{max} 的计算规则,下面将通过 3 个例子说明具体计算方法。

表 3.3.2 共轭烯酮 λ_{max} 的计算规则(乙醇溶液中)

母体和取代基团		λ_{max}/nm
母体：α,β 不饱和烯酮基本值(开链或六元环)		215
α,β 不饱和五元环烯酮基本值		205
α,β 不饱和醛基本值		207
取代基：每延伸一个共轭双键		+30
每一个同环二烯		+39
每一个环外双键		+5
每一个烷基取代基	α	+10
	β	+12
	γ 及更高	+18
每一个—OH	α	+35
	β	+30
	γ 及更高	+50
每一个—OR	α	+35
	β	+30
	γ	+17
	δ	+31
每一个—OAc		+6
每一个—SR	β 取代	+85
每一个—NR_2	β 取代	+95
每一个—Cl	α	+15
	β	+12
每一个—Br	α	+25
	β	+30

例 1

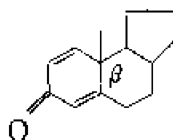


1－乙酰环己烯

计算值为 λ_{max} = 215 nm(基本值)
+ 10 nm(α－取代)
+ 12 nm(β－取代)
= 237 nm

实验值为 λ_{max} = 232 nm

例 2

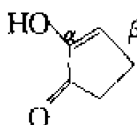


胆甾－1,4－二烯－3－酮

计算值为 λ_{max} = 215 nm(基本值)
+ 2 × 12 nm(β－取代)
+ 5 nm(环外双键)
= 244 nm

实验值为 λ_{max} = 245 nm

例 3



1,2 环戊二酮的烯醇

计算值为 λ_{max} = 202 nm(基本值)
+ 35 nm(α－OH)
+ 12 nm(β－取代)
= 249 nm

实验值为 λ_{max} = 247 nm

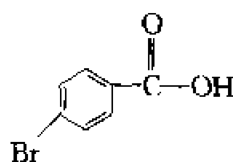
3.3.3　芳香化合物的紫外吸收

与伍德沃德规则相类似的，对芳香羰基化合物的紫外吸收可以用斯科特(Scott)规则来计算，计算规则如表 3.3.3：

表 3.3.3　芳香羰基化合物 λ_{max}的计算规则

母体和取代基团	λ_{max}/nm		
母体：$R'C_6H_4C(=O)R$	基本值		
芳香酮：R 为烷基或环残余	246		
芳香醛：R 为 H	250		
芳香酸：R 为 OH	230		
芳香酯：R 为烷氧基	230		
每一取代基增值：	邻、	间、	对位
R′为烷基或环残余	+3	+3	+10
R′为 OH 或 OR	+7	+7	+25
R′为 O^-	+11	+20	+78
R′为 Cl	0	0	+10
R′为 Br	+2	+2	+15
R′为 NH_2	+13	+13	+58
R′为 $NHCOCH_3$	+20	+20	+45
R′为 NR_2	+20	+20	+85

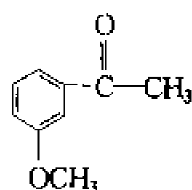
例 1



对溴苯甲酸

计算值为 λ_{max} = 230 nm(芳香酸基本值)
　　+15 nm(取代基)
　　= 245 nm
实验值为 λ_{max} = 247 nm

例 2



间甲氧基苯乙酮

计算值为 λ_{max} = 246 nm(芳香酮基本值)
　　+7 nm(间位取代基)
　　= 253 nm
实验值为 λ_{max} = 247 nm

苯系化合物是最重要的芳香化合物，它们的主要紫外吸收带见表 3.3.4。

3.3.4　杂环化合物的紫外吸收

杂环化合物母体的紫外吸收带最大波长 λ_{max}如表 3.3.5 所示。

表 3.3.4 某些芳香化合物的紫外吸收

化合物	E 带		B 带		溶 剂
	λ_{max}/nm	κ/ L·mol^{-1}·cm^{-1}	λ_{max}/nm	κ/ L·mol^{-1}·cm^{-1}	
苯	203.5	7.4×10^3	254	204	正己烷
甲苯	206	7.0×10^3	261	225	正己烷
氯苯	210	7.6×10^3	265	240	乙醇
苯酚	210.5	6.2×10^3	270	1450	水
苯胺	230	8.6×10^3	280	1430	水
苯乙烯	244	1.2×10^4	282	450	乙醇
苯甲醛	244	1.5×10^4	280	1500	乙醇
苯乙酮	240	1.3×10^4	278	1100	乙醇
硝基苯	252	1.0×10^4	280	10 000	正己醇

表 3.3.5 杂环化合物的紫外吸收

杂环化合物	λ_{max}/nm	杂环化合物	λ_{max}/nm
呋喃	200	异喹啉	262,317
吡咯	210,340	萘	220,275,314
吡啶	195,250	蒽	250,380
喹啉	275,311	戊省	580

除了上述的杂环化合物外，还有嘌呤和嘧啶，它们是极其重要的杂环芳香族化合物，是构成核酸的重要单元。有两类核酸，脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)。它们中的含氮基是取代嘌呤和取代嘧啶。

DNA 和 RNA 都各含有两种取代嘌呤：腺嘌呤和鸟嘌呤。RNA 还含有胞嘧啶和尿嘧啶，而 DNA 则含有胸腺嘧啶和胞嘧啶。这些含氮碱的紫外吸收特性见表 3.3.6。

表 3.3.6 核酸含氮碱的紫外吸收

含氮碱	λ_{max}/nm	含氮碱	λ_{max}/nm
腺嘌呤	263,269	尿嘧啶	259,284
鸟嘌呤	248,275	胸腺嘧啶	207,264,291
胞嘧啶	210,274		

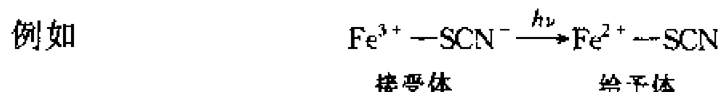
§3.4 无机化合物紫外光谱

无机化合物主要有两类紫外－可见吸收谱带，一类是电荷转移吸收谱带，波长范围在 200 nm～450 nm。另一类是配位体场吸收带，波长范围在 300 nm～500 nm。

3.4.1　电荷转移吸收带

当电磁辐射照射到某些无机化合物尤其是配合物时，这些化合物在发生电子跃迁的同时，就可能发生一些电子从体系的一部分(电子给予体)转移到该体系的另一部分(电子接受体)的变化，由此产生的吸收光谱就称电荷转移吸收带。

例如



吸收一个光子可使一个电子从 SCN^- 上跃迁到主要与三价铁离子相结合的一个轨道上，因此这一激发态是一种内氧化还原过程中的产物(在有机化合物中则不同，激发态电子是处于由两个或两个以上原子所形成的分子轨道上的)。一般情况下，电子还会迅速地回到其原来状态，但是有时候也可能发生激发配合物的解离。

电荷转移一般有以下四种类型：

(1) 异核转移　例如 Fe—Ti 间的转移，如蓝宝石、蓝晶石。

(2) 同核转移　例如，$Fe^{2+}—Fe^{3+}$ 就是发生在原子价之间的转移，如普鲁士蓝。

(3) 金属一配位体转移　例如 $Fe^{3+}—SCN^-$。

(4) 配位体—配位体转移：例如 S_3^-，显示深蓝色。

上述几例除 $Fe^{3+}—SCN^-$ 外，都显示蓝色，属近紫外区。电荷转移吸收所需的能量同配位体的电子亲和力有关。电子亲和力越低，电子就易离域而激发，激发所需的能量也就越低，结果产生的电荷转移吸收谱带的波长也就越长，例如下列配位体的电子亲和力依次降低，$NH_3 > F > Cl > Br > I$，它们所产生的吸收谱带的波长就依次增大，移向较长的波长。

电荷转移吸收谱带不仅谱带宽，而且强度大，在定量分析中有着广泛的用途。

3.4.2　配位体场吸收谱带

配位体场吸收谱带指的是过渡金属水合离子或过渡金属离子与配位体所形成的配合物在吸收紫外或可见光后所形成的吸收光谱。

根据配位体场理论，过渡金属具有简并的 d 轨道，当配位体按一定几何形状排列在过渡金属离子周围时，使得原来简并的 d 轨道分裂成能量不同的能级，如在八面体晶体场中，金属自由原子或离子的 5 个简并的 d 轨道分裂成两组轨道 t_{2g} 和 e_g。如果 d 轨道未充满就会发生电子在这些能级之间的跃迁，即 d→d 跃迁，此时就会有吸收峰数目、波长和强度不同的吸收光谱。反过来利用吸收光谱的不同来考察金属离子所处的几何环境的差异，就可对配合物的立体结构作出

推断。

以 Co(Ⅲ)的六配位配合物为例作一分析，大多数三价钴的六配位配合物都是强场低自旋配合物。在强八面体场中，具有 d^6 电子组态的 Co(Ⅲ)的六个 d 电子都成对地分布在三个 t_{2g}轨道上，其基谱项为$^1A_{1g}$。根据自旋禁阻选择定则，在这类配合物中，电子只有在各单重态之间的跃迁是允许的。Co(Ⅲ)的其余单重态谱项按能量递增的次序依次为 $^1T_{1g}$，$^1T_{2g}$，^1E_g，$^1A_{2g}$，…，它们和$^1A_{1g}$项能量差最小的是$^1T_{1g}$项，其次是$^1T_{2g}$项。这样，具有强八面体场的 Co(Ⅲ)配合物 CoA_6 的吸收光谱中，通常可以在可见光区观察到两个吸收峰，分别与$^1A_{1g}\to{}^1T_{1g}$和$^1A_{1g}\to{}^1T_{2g}$跃迁相当。在两个配体 A 被配体 B 取代以后，形成的配合物 CoA_4B_2 有顺反两种异构体：顺式异构体属于 C_{2v}点群；反式异构体属于 D_{4h}点群。它们的对称性都比 O_h 点群低。在低对称性的点群中，谱项$^1T_{1g}(O_h)$和$^1T_{2g}(O_h)$都会发生如图3.4.1所示的分裂。$^1T_{1g}(O_h)$在D_{4h}群中的分裂明显

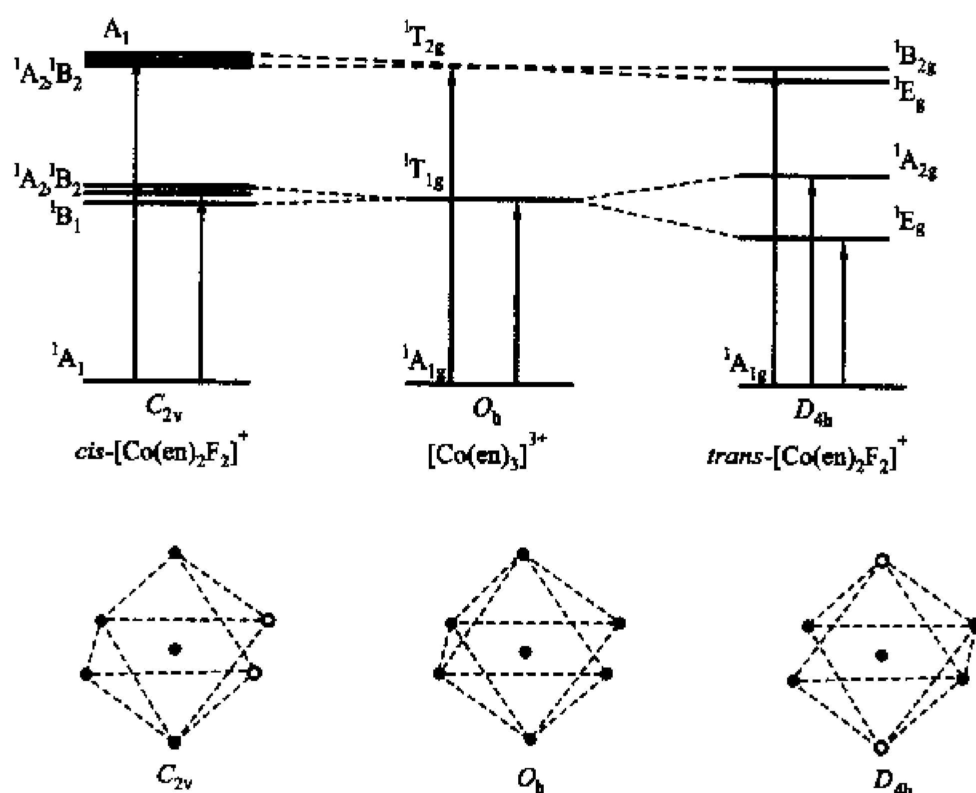


图 3.4.1 在不同配位场中 Co(Ⅲ) 配合物的能级分裂

比在 C_{2v}群中分裂大，故在反式异构体 $CoA_4B_2(D_{4h})$中可观察到两个分开的吸收峰，对应于$^1A_{1g}\to{}^1E_g$ 和$^1A_{1g}\to{}^1A_{2g}$跃迁；而顺式 $CoA_4B_2(C_{2v})$中的三种对应于$^1A_1\to{}^1B_1$、$^1A_1\to{}^1A_2$ 和$^1A_1\to{}^1B_2$ 跃迁，由于激发态能级分裂间隔小，在使用分辨率不高的仪器测量时依然只能观察到一个峰。对于$^1T_{2g}(O_h)$能级，它在两种

异构体中分裂都很小，故都只能观察到单峰。所以，在一般的可见光谱中，反式异构体有三个吸收峰，而顺式异构体只有两个。从吸收峰的强度看，没有对称中心的顺式异构体的两个吸收峰往往比有对称中心的反式异构体的三个吸收峰要强。利用吸收光谱的这种明显差异，便可对顺反异构体作出鉴别。图3.4.2给出Co(Ⅲ)的乙二胺配合物及两种二氟取代配合物的电子吸收光谱。

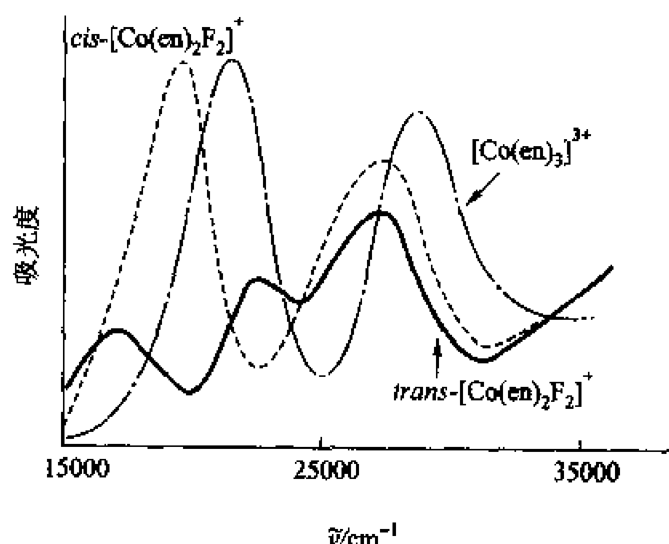


图3.4.2 三种Co(Ⅲ)的乙二胺配合物电子吸收光谱

稀土离子及其与一些非共轭体系的配位体所生成的配合物的吸收光谱则属于f→f跃迁，由于f→f电子跃迁是允许的，因此，它的摩尔吸光系数要比d→d跃迁大。与大多数无机和有机化合物的紫外光谱无特性吸收相反，它们的光谱都有特征吸收峰，并且不受其配位体类型的影响，这是由于f轨道被外层已充满的具有较高量子数的轨道屏蔽的缘故。

§3.5 紫外－可见光谱的应用

根据有机化合物紫外吸收谱带及其λ_{max}的大小，可以大致地判断该化合物有哪些主要基团。有机化合物的各种基团，根据其电子跃迁的类型及其所吸收辐射的波长，可以分为生色团和助色团两大类。

生色团指的是分子中能够吸收电磁辐射（紫外及可见）并引起电子跃迁的不饱和基团。因此生色团主要指的是含有$\pi\to\pi^*$或$n\to\pi^*$跃迁的基团，例如 $>C=C<$ 、$>C=O$ 、—N=N— 和 —N=O 。在紫外及可见区，π电子系统是生色团，而在远紫外区，σ电子系统是生色团。远紫外区又称为真空紫外区，含有σ电子的化合物，仅在10～200 nm才有吸收带，由于小于160 nm的紫外光

要被氧吸收，因此只能在无氧或真空中进行测定，此类化合物的紫外光谱的应用也就不多。常见生色团的紫外吸收谱带见表3.5.1。

表3.5.1所列的各类化合物的 λ_{max} 只是一个大致的中心数值，具体的化合物的 λ_{max} 将会因为生色团上引入的其他基团的影响以及它所处的化学环境的变化而改变，有时位置变化还较大，强度也随之变化。这就是紫外光谱缺少特征性的缘故。

表3.5.1 常见有机化合物的生色团的紫外吸收谱带

化合物	生色团	λ_{max}/nm	化合物	生色团	λ_{max}/nm
烷烃	—C—C—	150	共轭烯烃	$(-C=C-)_2$	210~230
烯烃	$>C=C<$	170		$(-C=C-)_3$	260
炔烃	—C≡C—	170		$(-C=C-)_5$	330
酮	$>CO$	205	苯		204
醛	$H(\diagup)CO$	210			255
羧酸	—COOH	200~210	萘		220
硝基化合物	$-NO_2$	270~280			275
亚硝基化合物	—NO	220~230			314
偶氮化合物	—N=N—	285~400			

有机化合物中还有一些基团，它们本身并不会像生色团那样吸收辐射而产生吸收谱带。但是它们的引入却会增大生色团吸收谱带的强度并使其向长波长位移，这一类基团就称为助色团。助色团通常是一些含有孤对电子的基团，如—OH、$-NH_2$ 和—Br 等，当它们和 π 电子体系相连时，就会产生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的跃迁。并使得 $\pi\rightarrow\pi^*$ 移向长波长(见表3.5.2)。

除了助色团的影响之外，具有共轭双键的化合物，共轭的 π 键之间的相互作用，生成了大 π 键，此时由于键的平均化，电子容易激发，生色作用就大大增强，这从伍德沃德的经验计算公式中已可看出。

表3.5.2 饱和化合物引入助色团后的吸收谱带

助色团	化合物	λ_{max}/nm	助色团	化合物	λ_{max}/nm
—	CH_4，C_2H_6	<150	—SH	CH_3SH	195
—OH	CH_3OH	177	—SR	CH_3SCH_3	210，229
	C_2H_5OH	186	—Cl	CH_3Cl	173
—OR	$C_2H_5OC_2H_5$	190	—Br	$CH_3CH_2CH_2Br$	208
—NH	CH_3NH_2	173	—I	CH_3I	259
—NHR	$C_2H_5NHC_2H_5$	195			

综上所述，根据有机化合物的紫外光谱，可以大致地推断出该化合物的主要

生色团及其取代基的种类和位置，以及该化合物的共轭体系的数目和位置，这些就是紫外吸收光谱在定性、结构分析中的最重要的应用。例如① 在 210～250 nm 间有吸收带，κ 较大，说明可能有两个共轭双键。② 260～300 nm 间，有吸收带，κ 较大，可能有 3～5 个共轭双键。③ 250～300 nm 间有吸收带，但 κ 较小，且增加溶剂极性会蓝移，说明可能有羰基存在。④ 250～300 nm 间有吸收带，中等强度，伴有振动精细结构，说明有苯环存在。

对于有机化合物的分析与鉴定，通常采用的方法是与标准的有机化合物的图谱对照。但由于物质的紫外光谱基本上是其分子中的生色团和助色团的特性，具有相同生色团及助色团的化合物的紫外光谱大致上是相同的，因此单根据紫外光谱只能知道是否存在某些基团，不能完全确定其结构，还必须与其他谱学方法结合起来，才能进行结构分析。可是根据共轭效应对紫外光谱的影响很大这一特点，紫外光谱是可以用来进行同分异构体的判别的，这是紫外光谱的一个特点。例如某一化合物具有顺式和反式两种异构体，当该化合物中的生色团与助色团在同一平面上时，由于能产生最大的共轭效应，因而吸收波长就会向长波长方向移动。在顺式时，由于位阻效应，而使共轭程度降低，则吸收峰会向短波长方向位移。据此，即可判断该化合物的顺反异构。

紫外光谱的最主要应用是在定量分析上，由于具有 π 键电子及共轭双键的有机化合物，在紫外区有强烈的吸收，而且 κ 很大，达到 10^4～10^5 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$，所以有很高的检测灵敏度。对于无机化合物来说，也因为电荷转移吸收带不仅谱带宽而且强度大，一般，$\kappa > 10\ 000$ $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$，所以紫外光谱在定量分析上，有着广泛的应用。

§3.6 荧光光谱

荧光（包括磷光）是光致发光的结果，当特定波长的光子（单色激发光）被所照射的分子吸收后，分子的电子能级发生跃迁，也就产生了分子的吸收光谱（紫外、可见和红外），但是处于激发态的分子是不稳定的，在适当的条件下，如果这部分被吸收的能量又以辐射的形式（荧光和磷光发射）释放出去而分子重新回到基态，这就是光致发光。光致发光可以发生在不同的波长范围内，如紫外及可见区、红外区和 X 射线区等，通常不加限定所说的分子荧光光谱即是指的紫外及可见区的辐射。

荧光光谱仪在结构上与紫外分光光度计有许多相同之处，例如光源、单色器、样品槽、检测器等都基本上相同。其光路图如图 3.6.1 所示：入射激发光经光栅单色器或滤光片后，投射在由玻璃或石英片构成的四面透光的样品槽上，经样品吸收后即向各个方向发射荧光，其中与激发光垂直方向上的发射光则经单

色器分光后，最后得到的发射单色光由光电倍增管接受并转化为电信号，最后由显示系统给出荧光光谱。进行磷光光谱测定时，通常就是在荧光光谱仪的基础上将样品装置改换成带旋转切光器，并置于盛液氮的小型杜瓦瓶中(低温条件下)，即可测得磷光光谱。

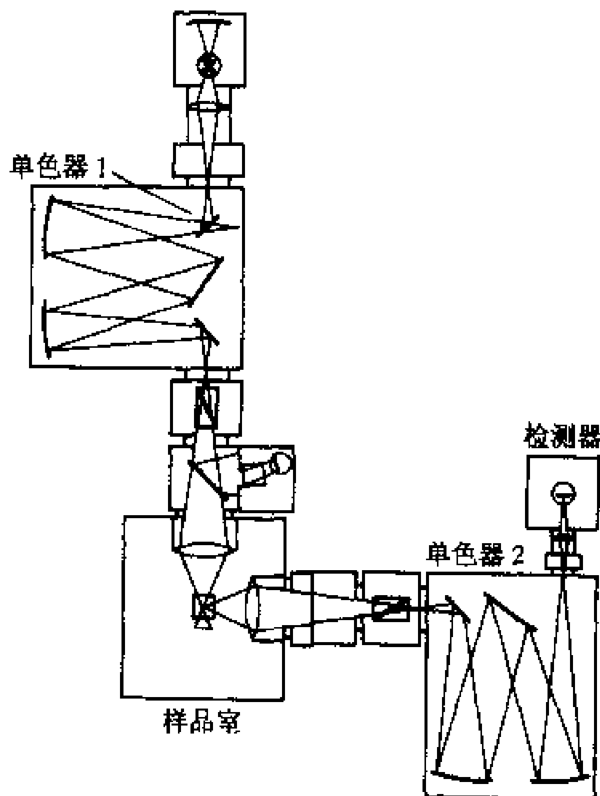


图 3.6.1 FS900 荧光分光系统光路示意图

在发光机理上，荧光和磷光的不同在于荧光是处于单重激发态的最低振动能级的分子，发射一个光量子而回到基态，而磷光则是激发态分子由单重激发态经体系间跨越到达三重激发态后，又从三重激发态的最低振动能级释放出光量子后跃迁回单重态的基态而产生的。理论上所有能吸收紫外光的分子都能发射荧光，但实际上由于荧光的量子产率大小不同，因此只有具有共轭双键($\pi \to \pi^*$)并具有刚性、平面和多环的结构，取代基团为给电子取代基以及最低单重激发态为 π、π^* 型的分子的荧光才有实际意义。

影响分子发光的主要因素有以下一些：

(1) 激发光的强度　这是因为荧光强度是与入射光强度成正比的。

(2) 溶剂的极性　荧光光谱是随溶剂的极性增大而向长波长方向移动的，因为荧光的产生主要是 $\pi^* \to \pi$，而 $\pi^* \to n$ 并不占主要地位。

(3) 重原子效应　荧光物质分子中如有重原子置换入 π 电子体系，则因此增大了体系间跨越的速度就使得荧光减弱而磷光增强。

(4) 顺磁性　如果分子中有不成对的电子，即有顺磁性或荧光物质溶液中

有溶解的氧,氧分子也有顺磁性,那么体系间跨越速度将增大,荧光常因此减弱。

(5) 温度和粘度 温度升高和粘度增大均会使分子碰撞增多,因而去活化概率增大,从而导致光子发光的量子效率下降。

(6) pH 值 荧光物质本身如是弱酸碱,pH 将会对荧光产生较大影响。

(7) 散射光 散射光包括拉曼散射均对荧光的测定有较大的影响。

(8) 自熄灭和自吸收 荧光物质浓度高时,荧光分子间以及荧光分子与溶剂分子的碰撞导致非辐射能量的转换,从而就产生了自熄灭。自吸收则是发生在荧光发射波长同化合物的吸收峰重叠的情况时,所产生的荧光被它自身基态的分子所吸收,导致了荧光强度的下降。

荧光及磷光光谱除了应用于结构表征和光化学研究外,还广泛应用于各种化合物的定量分析测定,主要有以下一些应用。

在无机化学中可应用于一些无机阳离子的测定,因为许多无机阳离子可与有机化合物形成荧光化合物;另外许多无机阴离子也可通过氧化还原反应形成荧光络合物,还可利用一些离子对荧光的萃灭作用来进行检测。在有机化学中,相当多的有机化合物都可直接或间接地进行荧光的分析测定,如脂肪族、芳香族、甾族、胺类有机化合物。在生物化学中,大量与生命体密切相关的物质,如氨基酸、蛋白质、酶和辅酶、嘌呤、嘧啶、卟啉、核酸、维生素 A,B,C,D,E,K 等,还有叶绿素、血红素、细胞色素等均可用荧光或磷光对这些化合物进行鉴定和检测。在医药学中,荧光分析可用来进行膜结构和功能的研究、抗体形态的确定,生物分子的异质性研究,酶活性和反应的测定等等,同时它还是检测各种药物包括毒品的有效工具。

除了上述这些应用外,荧光分析还被广泛应用在环境保护和环境检测中,以及工业生产中如食品工业、轻纺工业、能源工业等,此外在商品检验和文物考古中也起着重要的作用。

习 题

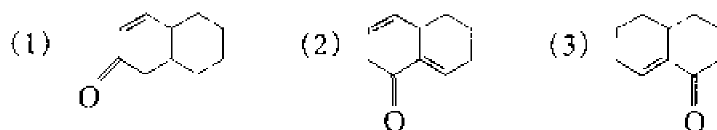
1. 何谓紫外-可见光谱?它是如何得到的?
2. 简述紫外-可见光谱仪的主要组成。
3. 双光束分光光度计与单光束分光光度计有什么不同?
4. 紫外及可见光谱有哪几种谱带系?产生的原因是什么?有些什么特点?
5. 测试条件对紫外-可见光谱有哪些影响?
6. 如何区别紫外光谱中的 $\pi\to\pi^*$ 和 $n\to\pi^*$ 跃迁?
7. 何谓生色团和助色团?为什么说紫外光谱基本上是分子中生色团和助色团的特性?
8. 在有机化合物的鉴定与结构分析上,紫外光谱能提供哪些信息?有什么应用?
9. 何谓电荷转移吸收带?有哪些类型?
10. 何谓配位体场吸收带?在结构分析中有什么应用?

11. 试比较荧光光谱仪与紫外分光光度计在结构上的相同与不相同处。

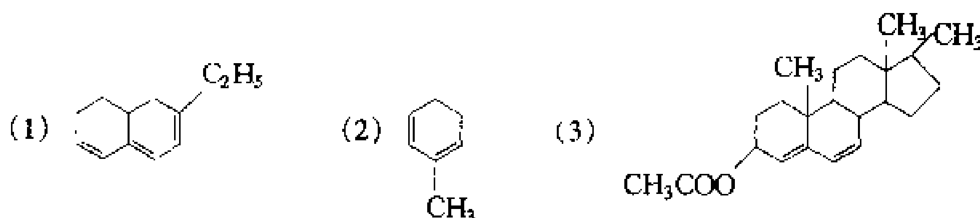
12. 影响分子发光的因素有哪些?

13. 荧光光谱有哪些主要应用?

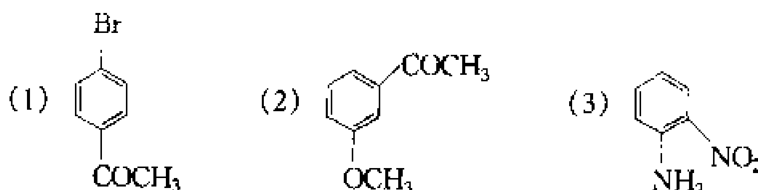
14. 根据伍德沃德规则计算下列化合物的紫外最大吸收波长 λ_{max}。



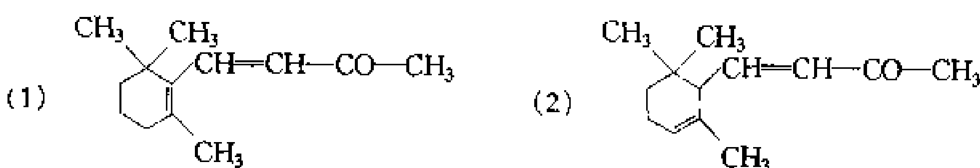
15. 计算下列化合物的紫外最大吸收波长 λ_{max}。



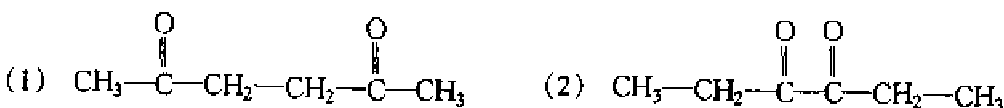
16. 根据斯科特规则计算下列化合物的紫外最大吸收波长 λ_{max}。



17. 紫罗酮有两种异构体,α-异构体的吸收带在 228 nm($\kappa = 14\ 000\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)。而 β-异构体的吸收带在 296 nm($\kappa = 11\ 000\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)。试指出这两种异构体分别属于下列结构中的哪一种?



18. 分析下面两种化合物在紫外及可见光谱上可能有的差异。



19. 已知$(CH_3)_3N$在 227 nm 处有一吸收带($\kappa = 900\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),如将该化合物溶于$H_2SO_4$中,然后再去测量,原来吸收带会有什么变化?为什么?

20. 已知肉桂酸($C_6H_5CH=CHCOOH$)有顺、反两种异构体,现测得肉桂酸的两个化合物的紫外最大吸收波长分别为 295 nm 和 280 nm。试确定这两个化合物的结构。

参考阅读材料

1. 北京大学化学系编. 仪器分析教程. 北京:北京大学出版社,1997

2. 唐恢同. 有机化学物的光谱鉴定. 北京:北京大学出版社,1992

3. 赵藻藩,周性尧,张悟铭,赵文宽. 仪器分析. 北京:高等教育出版社,1990

4. 高鸿. 分析化学前沿. 北京:科学出版社,1991

5. 阎长泰. 有机分析教程. 北京:北京教育出版社,1991

第四章 磁共振谱

磁共振谱分为核磁共振谱和电子顺磁共振谱两类。它们分别是利用物质分子或原子中核的磁性和电子的磁性，当它们处在特定的外磁场下能吸收一定能量的电磁波，记录这种吸收现象所获得的波谱，就是磁共振谱。由于这种吸收与核和电子所处的环境有关，所以吸收的特征能反映分子结构的信息，因此磁共振谱，特别是核磁共振谱是研究分子结构的强有力工具。本章重点介绍核磁共振谱的原理、仪器和应用，主要是^{1}H谱、也包括^{13}C谱以及有关多维谱的简单介绍；同时也简要介绍电子顺磁共振谱的原理、仪器和应用。由于磁共振谱主要是利用物质的磁性，所以本章首先介绍物质的磁性。

§4.1 物质的磁性

4.1.1 物质的磁性

如果把物质置于磁场强度为 B_0 的磁场中，则该物质内部的磁场强度（也称为磁感应强度）B 为

$$B = B_0 + B' \tag{4.1.1}$$

其中 B'是物质被磁化而产生的附加磁场强度。磁场强度 B 的国际(SI)单位是特斯拉(Tesla；简写为 T)，但历史上习惯用高斯(Gauss；简写为 Gs)单位，两者的换算关系是 $1T = 10^4Gs$。由于高斯这个单位的量值正好适用于目前普通实验条件下的磁场强度的测量范围，使用较为方便，因此在许多场合仍与国际单位并用。

物质按其在外磁场作用下表现出的磁性可分为三大类：逆磁性、顺磁性和铁磁性。如果物质在外磁场作用下，被诱导产生的附加磁场强度 $B'<0$，即 B'和 B_0 反向，则该物质被称为逆磁性物质；当 $B'>0$，即 B'和 B_0 同向，则称该物质为顺磁性物质；另外一种情况是，虽然 $B'>0$，且与 B_0 同向，但其随 B_0 增加而急剧增加，当外磁场消失后，这种物质的磁性并不消失，呈现出滞后的现象，这类物质称为铁磁性物质。产生这些现象的微观机理是：

(1) 逆磁性物质　逆磁性物质的分子、离子或原子的电子壳层中，电子是配对的，配对的电子自旋磁矩相互抵消，相应电子的轨道运动的磁矩也两两抵消。当外加磁场作用于逆磁性物质时，根据楞次(Lenz)定律，则产生诱导电流，由此

而产生与原来磁场方向相反的 B'。可见，由于外磁场作用而诱导产生磁矩，它不是物质本身固有的磁矩。这就是逆磁性的来源。

（2）顺磁性物质　顺磁性物质的分子（原子、离子）中存在未成对的电子，其自旋产生磁矩，亦称永久磁矩。在通常情况下，由于该分子磁矩的方向是随机的，所以不呈现磁性。当其处于外加磁场中，分子的永久磁矩随外磁场取向，就显现与 B_0 同向的 B'。这就是物质顺磁性的来源。应当指出，此时，逆磁性仍然存在，只是微弱的逆磁性被较强的顺磁性掩盖了。

（3）铁磁性物质　铁磁性物质中也存在永久磁矩，但它不像顺磁性物质中的永久磁矩那样是相互孤立的，以致在无外加磁场时，由于晶体的热骚动而处于完全混乱的排列状态。铁磁性物质中的永久磁矩之间存在强烈的偶合作用，即使在无外加磁场时，永久磁矩在许多微小区域内成有序排列，即形成了所谓磁畴结构。但各个磁畴的磁矩方向一般各不相同，因此整体并不显示宏观磁化。当外加磁场时，磁畴的磁矩方向沿外磁场方向排列，则物质被强烈磁化。当外磁场消失后，磁畴的磁矩方向仍呈规则排列，物质的磁性并不马上消失，呈现出滞后的现象。这种物质称为铁磁性物质。

总之，物质的逆磁性、顺磁性和铁磁性分别是由楞次定律、未成对电子的自旋和磁畴结构所引起的。可见，物质的磁性是物质的宏观物性，它是分子内部微观结构的反映。

4.1.2 分子磁矩及与外磁场的相互作用

由于顺磁性物质的分子（或原子、离子）中存在未成对的电子，其电子总自旋角动量 M_S 不为零。它的具体值为

$$M_S = \sqrt{S(S+1)}h/2\pi = \sqrt{S(S+1)}\hbar \tag{4.1.2}$$

其中 S 是电子总自旋量子数，其值取决于分子中未成对的电子的数目 n（$S = n/2$），式中利用了关系 $\hbar = h/2\pi$。电子总自旋角动量是空间方向量子化的，它在 z 轴方向的分量 M_{S_z} 是

$$M_{S_z} = m_S h/2\pi = m_S\hbar \tag{4.1.3}$$

其中 m_S 为电子自旋磁量子数，其值 $m_S = S, S-1, S-2, \cdots, -S$。

和带电粒子运动能产生磁场一样，电子的自旋运动也产生磁场，类似于使分子成为一个小磁体，其磁矩是

$$\mu_S = \gamma M_S = (g_e/2m_e)\sqrt{S(S+1)}\hbar = g_e\mu_B\sqrt{S(S+1)} \tag{4.1.4}$$

其中电子磁旋比 $\gamma = g_e e/2m_e$；g_e 是自由电子的 g 因子，又称朗德（Lande）因

子,量纲为一,其值是 2.0023;$\mu_B = e\hbar/2m_e$ 是电子磁矩单位,称为玻尔磁子(有些文献也常用 β 表示),其值是 9.273×10^{-24} J·T^{-1}。由于电子的电量是负值,所以电子磁矩在 z 方向的分量值和 m_S 的符号相反,是

$$\mu_{S_z} = -m_S g_e \mu_B \tag{4.1.5}$$

根据 m_S 的取值为 $S, S-1, S-2, \cdots, -S$, 共 $(2S+1)$个值,可见电子磁矩空间取向是量子化的。

在没有外磁场作用时,空间取向是量子化的电子磁矩,其空间取向分布是没有严格规律的随机分布,而且具有相同能量。但当磁场强度为 B 的外磁场作用于该物质时,磁矩和磁场的相互作用能是

$$E = -\boldsymbol{\mu}_S\cdot\boldsymbol{B} = -\mu_{S_z}\cdot B = m_S g_e \mu_B B \tag{4.1.6}$$

这里取磁场方向为 z 轴。因此,m_S 值不同的磁矩(即空间取向不同)具有不同的能量。原来简并度为 $2S+1$ 的能级分裂成 $2S+1$ 个具有相同能量间隔 $g_e\mu_B B_0$ 的不同能级,能级间隔随外磁场 B_0 增强而增大。

4.1.3 核磁矩及与外磁场的相互作用

实验和理论都证明,原子核与电子相类似也有自旋运动,其自旋产生的角动量是

$$M_I = \sqrt{I(I+1)}\,\hbar \tag{4.1.7}$$

其中 I 是核自旋量子数,它取决于组成核的质子和中子的自旋和轨道运动及其相互作用的综合结果。对于质量为奇数的核,I 为半整数$\frac{1}{2},\frac{3}{2},\cdots$;质量为偶数,质子数为奇数的核,$I$ 为整数 1,2,3,…;而质量和质子数都为偶数的核,则 I 为零。核自旋角动量在 z 方向的分量是

$$M_{I_z} = m_I\hbar \tag{4.1.8}$$

其中 m_I是核的自旋磁量子数,其值是 $m_I = I, I-1, \cdots, -I$,所以核自旋角动量是空间方向量子化的,它在 z 方向投影的最大值是$M_{max} = I\hbar$。

和其他带电粒子运动能产生磁场一样,核的自旋运动也产生磁场,类似于使核成为一个小磁体,其核磁矩是

$$\mu_I = \gamma M_I = g_N(e/2m_p)M_I \tag{4.1.9}$$

即

$$\mu_I = g_N(e\hbar/2m_p)\sqrt{I(I+1)} = g_N\mu_N\sqrt{I(I+1)} \tag{4.1.10}$$

在 z 方向的分量是

$$\mu_{I_z}=\gamma M_{I_z}=m_I g_N \mu_N \quad m_I=I,I-1,\cdots,-I \tag{4.1.11}$$

所以核磁矩也是空间方向量子化的。其中核磁旋比 $\gamma=eg_N/2m_p=g_N\mu_N/\hbar$,式中 m_p 是核的质量;g_N 是相应的 g 因数,目前还只能从实验上得到 g_N 的值;$\mu_N=e\hbar/2m_p$ 称为核磁子,是一个物理常数,常称为核磁矩的单位,其值是 $5.051\times10^{-27}\,J\cdot T^{-1}$。核的磁旋比 γ 值越大,其核的磁性就越强,则检测灵敏度高,其信号易被观察。^1H 核的 γ 值是 $26.7519\times10^7\,T^{-1}\cdot s^{-1}$;$^{13}C$ 核的 γ 值是 $6.7283\times10^7\,T^{-1}\cdot s^{-1}$;$^{15}N$ 核的 γ 值是 $-2.712\times10^7\,T^{-1}\cdot s^{-1}$。

当外磁场 B_0 作用在自旋不为零的核上,核磁矩与磁场相互作用是

$$E=-\mu_I\cdot B_0 \tag{4.1.12}$$

若令外磁场方向为 z 方向,式(4.1.12)即是

$$E=-\mu_{I_z}\cdot B_0=-m_I g_N\mu_N B_0 \tag{4.1.13}$$

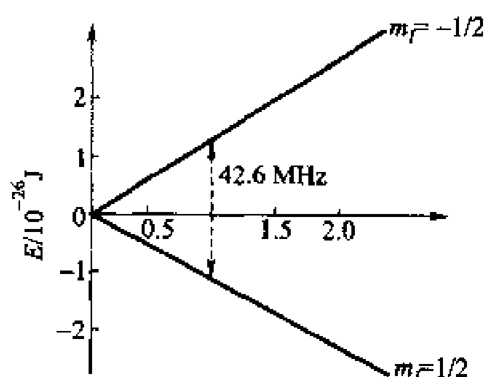


图 4.1.1 ^1H 核自旋能级与外磁场 B_0 的关系

由于 $m_I=I,I-1,\cdots,-I$,共有 $(2I+1)$ 个值,这说明在外磁场 B_0 作用下,原来简并度为 $(2I+1)$ 的不同取向的核磁矩,分裂成 $(2I+1)$ 个能量间隔为 $g_N\mu_N B_0$ 的不同能级,随着外磁场 B_0 增加,其能级间的间隔也增加。例如质子 ^1H,$I=\frac{1}{2}$,$m_I=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$,相应的核磁能级 $E=\mp\frac{1}{2}g_N\mu_N B_0$,能级差是

$$\Delta E=g_N\mu_N B_0=\gamma\hbar B_0 \tag{4.1.14}$$

其核磁能级与外磁场 B_0 关系如图 4.1.1 所示。

§4.2 核磁共振的基本原理

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance 简称 NMR)是研究物质结构的一个非常重要的工具。它是在 1946 年由哈佛大学的珀塞尔(Pucell E M)和斯坦福大学的布洛赫(Bloch F)两个研究小组首次各自独立观察到核磁共振信号而正式诞生。20 世纪 50 年代初就有了连续波核磁共振谱仪,到了 60 年代出现了脉冲傅里叶变换 NMR 技术(PFT-NMR)和磁场超导化技术。随着核磁共振理论的

不断发展和完善,再加上计算机技术的飞速发展,到了70年代后期和80年代则又有了多维核磁共振技术(2D-NMR, 3D-NMR等)和其他许多新的实验方法。磁场强度亦越来越高,目前800 MHz的商品谱仪已经问世。随着科技的发展,核磁共振技术在物理、化学、生物、医学、材料学等研究领域中的应用越来越广和深入。

4.2.1 核磁共振现象

由上节所知,外磁场 B_0 作用在自旋量子数为 I 的原子核上,由于外磁场与核磁矩的作用,使能量简并的$(2I+1)$种不同取向核磁矩分裂成$(2I+1)$个能量间隔为 $g_N\mu_N\boldsymbol{B}_0$ 的不同能级,其能量值如式(4.1.13)所示:

$$E = -\mu_{I_z}\cdot B_0 = -m_I g_N \mu_N B_0 \tag{4.2.1}$$

由于核磁能级之间的跃迁选律是 $\Delta m_I = \pm 1$,即在相邻能级之间跃迁,其能量之差为

$$\Delta E = g_N\mu_N B_0 = \gamma\hbar B_0 \tag{4.2.2}$$

若一个频率适当的电磁波辐射到磁场中的样品上,能量恰好等于该核的两个相邻能级的差,即 $h\nu=\Delta E$,那么就可观察到此原子核从低能级到相邻高能级的跃迁,这种跃迁称为核磁共振,所吸收的电磁波的频率是

$$\nu = |\Delta E|/h = g_N\mu_N B_0/h = \gamma B_0/2\pi \tag{4.2.3}$$

如果外磁场强度 $\boldsymbol{B}_0$ 为1T,这时^{1}H的核吸收频率是

$$\nu = (26.7519\times10^7\,\mathrm{T^{-1}\cdot s^{-1}}\times1\ \mathrm{T})/2\pi = 42.6\ \mathrm{MHz}$$

这个频率处于电磁波的射频部分。

核磁共振(NMR)谱就是描述在不同电磁波频率下的核磁共振吸收情况。最常见的核磁共振谱是^{1}H核磁共振谱和^{13}C核磁共振谱。^{1}H核磁共振谱又可写为pmr即质子磁共振谱(proton magnetic resonance),或^{1}H NMR。

表4.2.1给出了一些核的性质,如自旋量子数、自然丰度,绝对灵敏度等。

4.2.2 化学位移

按照式(4.2.3),在一固定外加磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 中,有机物的^{1}H核磁共振谱应该只有一个峰,即在 $\nu=\gamma B_0/2\pi$ 处。可是实际上它可能会有好几个峰。例如乙醇在低分辨核磁共振实验中的质子核磁共振谱中有三个峰。我们知道在氢原子核的外面有电子云,它们对磁场的磁力线有排斥作用。因此对原子核来讲,周围的电子起了屏蔽(shielding)效应。核周围的电子云密度越大,屏蔽效应就越大,要相

表 4.2.1 一些原子核的性质

元素	自旋量子数	自然丰度 /%	绝对灵敏度	共振频率* /MHz	元素	自旋量子数	自然丰度 /%	绝对灵敏度	共振频率* /MHz
^{1}H	1/2	99.98	1.00	300.00	^{47}Ti	5/2	7.28	1.52×10^{-4}	16.910
^{2}H	1	1.5×10^{-2}	1.45×10^{-6}	46.051	^{49}Ti	7/2	5.51	2.07×10^{-4}	16.914
^{6}Li	1	7.42	6.31×10^{-4}	44.146	^{51}V	7/2	99.76	0.38	78.864
^{7}Li	3/2	92.58	0.27	116.590	^{53}Cr	3/2	9.55	8.62×10^{-3}	16.956
^{11}B	3/2	80.42	0.13	96.251	^{55}Mn	5/2	100	0.18	73.993
^{13}C	1/2	1.108	1.76×10^{-4}	75.432	^{57}Fe	1/2	2.19	7.38×10^{-7}	9.693
^{14}N	1	99.63	1.01×10^{-3}	21.671	^{59}Co	7/2	100	0.28	70.842
^{15}N	1/2	0.37	3.85×10^{-6}	30.398	^{61}Ni	3/2	1.19	4.25×10^{-5}	26.808
^{17}O	5/2	3.7×10^{-2}	1.08×10^{-5}	40.670	^{63}Cu	3/2	69.09	6.43×10^{-2}	79.515
^{19}F	1/2	100	0.83	282.231	^{65}Cu	3/2	30.91	3.52×10^{-2}	85.183
^{23}Na	5/2	100	9.25×10^{-2}	79.353	^{67}Zn	5/2	4.11	1.17×10^{-4}	18.762
^{25}Mg	5/2	10.13	2.71×10^{-4}	18.359	^{77}Se	1/2	7.58	5.25×10^{-4}	57.203
^{27}Al	5/2	100	0.21	78.172	^{95}Mo	5/2	15.72	5.07×10^{-4}	19.544
^{29}Si	1/2	4.7	3.69×10^{-4}	59.595	^{97}Mo	5/2	9.46	3.24×10^{-4}	19.957
^{31}P	1/2	100	6.63×10^{-2}	121.442	^{109}Ag	1/2	48.118	4.86×10^{-5}	13.956
^{35}Cl	3/2	75.53	3.55×10^{-3}	29.395	^{127}I	5/2	100	9.34×10^{-2}	60.021
^{39}K	3/2	93.1	4.73×10^{-4}	13.999	^{129}Xe	1/2	26.44	5.60×10^{-3}	82.981
^{43}Ca	7/2	0.145	9.28×10^{-6}	20.184	^{133}Cs	7/2	100	4.74×10^{-2}	39.351
^{45}Sc	7/2	100	0.30	72.882	^{207}Pb	1/2	22.6	2.07×10^{-3}	62.765

* 磁场强度为 7.0463 T 时的共振频率。

应增加磁场强度才能使之发生共振。核周围的电子云密度是受所连基团的影响，故不同化学环境的核，它们所受的屏蔽作用各不相同，它们的核磁共振信号亦就出现在不同的地方。这种由于化学环境不同而导致的位移称为化学位移(chemical shift)。我们可以根据吸收峰的多少知道化合物中有多少种不同环境的质子；依据各峰的积分值或峰高，知道它们之间的比例，再根据峰的位置推测出它们是哪一类质子。从乙醇的结构来看，CH_3CH_2OH，它有三种不同的 H，它的^{1}H NMR 应该有三个信号，即三个峰，见图 4.2.1。所以需把式(4.2.3)改写为

$$\nu=\frac{\gamma}{2\pi}(1-\sigma)B_0 \tag{4.2.4}$$

式中 σ 为屏蔽常数。

由于这种屏蔽作用所造成的核感应磁场强度的变化量很小，难以精确地测出其绝对值，因而需要用一个参考标准来对比，常用的标准物质是四甲基硅烷[$(CH_3)_4Si$，tetramethyl silane，简写 TMS]，它只有一个峰，而且屏蔽作用很强，一般质子的吸收峰都出现在它的左边——低场方向。其他峰与四甲基硅烷峰之间的距离就是它们的化学位移值。用“δ”来表示。它的定义是：

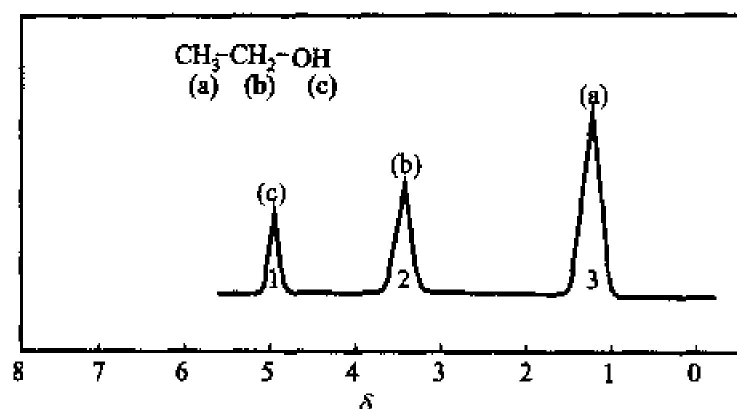


图 4.2.1 乙醇的^{1}H核磁共振谱

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{标准}}{\nu_{标准}} \times 10^6 \tag{4.2.5}$$

δ 是一个量纲为一的量。将式(4.2.4)代入上式整理后得

$$\delta = \frac{[(1-\sigma_{样品})-(1-\sigma_{标准})]}{(1-\sigma_{标准})} \times 10^6 \approx (\sigma_{标准} - \sigma_{样品}) \times 10^6 \tag{4.2.6}$$

由于 σ 值很小,式(4.2.6)分母$(1-\sigma_{标准}) \approx 1$。由该式可知,化学位移确实反映了质子所处位置的屏蔽常数的差别。上面化学位移定义适合固定外磁场,改变电磁场辐射频率的扫频式仪器。对固定电磁场辐射频率改变外磁场强度的扫场式,则定义为

$$\delta = \frac{B_{标准} - B_{样品}}{B_{标准}} \times 10^6 \tag{4.2.7}$$

这里 $B_{标准}$和$B_{样品}$分别是使标样质子和样品质子产生共振吸收所需的外磁场强度。同样可证明式(4.2.7)的 δ 也等于$(\sigma_{标准} - \sigma_{样品}) \times 10^6$。

1976 年国际纯粹与应用化学学会(IUPAC)规定,以 TMS 的峰为零点(原点),在 TMS 左边的 δ 值为正值,右边的 δ 为负值。在我们观察某峰位置发生变化时,当该峰左移,则称该峰产生了低场位移(δ 值变大);右移时,则称该峰产生了高场位移(δ 值变小)。

4.2.3 自旋－自旋耦合作用

在高分辨核磁共振实验中,乙醇的谱图(图 4.2.2)与图 4.2.1 不同。为什么图 4.2.2 乙醇的高分辨图中有那么多的峰?我们仔细观察一下,不难发现它们是三组峰,每组峰的中心与前面低分辨图中的一样(δ = 1.17;3.62 和 5.37)。所不同的是图 4.2.1 中(a)、(b)两个矮而宽的峰现在分裂为两组细长的峰。那

么核磁共振信号为什么会分裂呢？

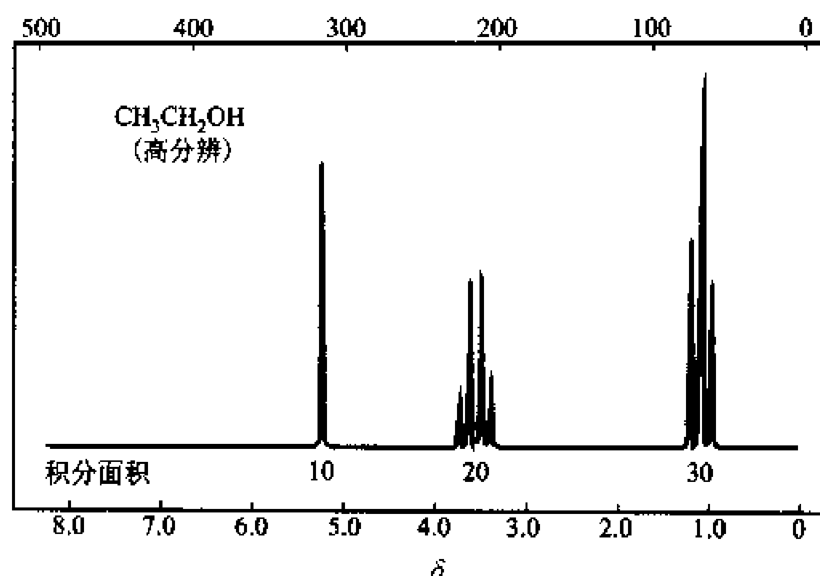


图 4.2.2 乙醇的高分辨[1]H 核磁共振谱

我们知道核的自旋方式有两种可能，与外加磁场同向（↑）或反向（↓），它们相当于是个小磁场，因此它会使邻近的核感受到磁场强度的加强或减弱。这样就使邻近质子在半数分子中的共振吸收向低场移动，半数分子共振吸收向高场移动。原来的信号裂分为强度相等的两个峰即一组双重峰，如图 4.2.3 所示。

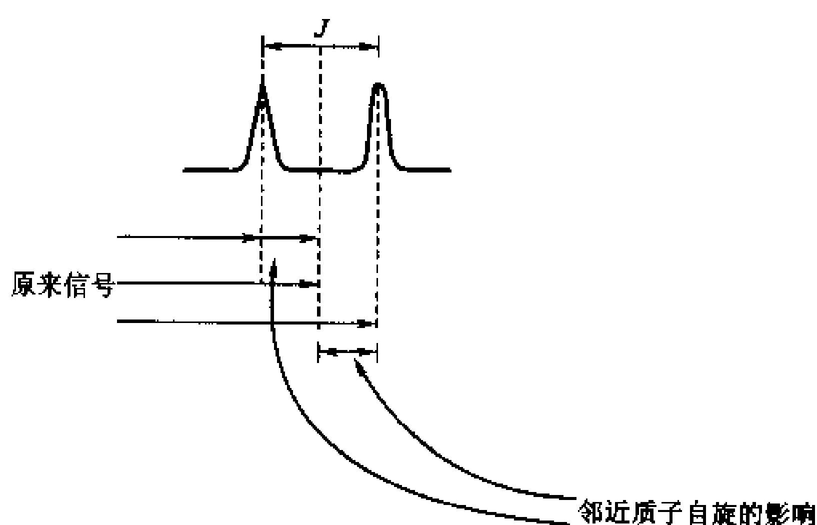


图 4.2.3 质子自旋－自旋耦合图解

这种核之间的相互影响称为自旋－自旋耦合（spin－spin coupling）。两个裂分峰间距离称为耦合常数（coupling constant），用 J 表示，单位为赫兹（Hz）。一般用 $^nJ_{A-B}$ 来表示 A 和 B 核的耦合，n 为 A、B 核之间相隔化学键的数目。如

$^3J_{H-H}=8.0$ Hz，则表示两个相隔三根化学键质子间的耦合常数为 8.0 Hz。耦合常数只与化学键性质有关而与外加磁场无关，数值可正、可负。它是 NMR 谱图分析的参数之一。

4.2.4 弛豫

磁场中的核吸收外界能量，由低能态跃迁到高能态后，玻耳兹曼(Boltzmann)分布被破坏，此时激发到高能态的核必须通过适当的途径，将其获得的能量释放到周围的环境中去，从而再次达到玻耳兹曼分布(即达到平衡，处于稳定状态)。这种从不平衡回复到平衡的过程就是核的弛豫(relaxation)过程。

弛豫可分为两种。自旋－晶格弛豫(T_1)或称纵向弛豫和自旋－自旋弛豫(T_2)或称横向弛豫。弛豫时间 T_1 和 T_2 是每种核特有的弛豫常数。自旋－晶格弛豫是自旋核与周围分子交换能量的过程，以指数形式完成玻耳兹曼平衡。它表明能量交换的效率，T_1 短则弛豫效率高。自旋－自旋弛豫是体系中核与核之间进行能量交换，是自旋状态的交换过程(自旋相干)。它亦以指数形式衰减，直至零。化学位移和耦合常数是表示分子的静态结构行为，而弛豫时间则反映分子的动力学性质。

由于相邻核磁能级间的能量差很小，因此按玻耳兹曼分布规律核磁子在相邻能级分布数的差也很小。例如在 300 K，$B=1$T 的磁场内二百万个氢核中低能级的分布数仅比高能级多 7 个，而核磁共振跃迁概率正比于分布数，即吸收和发射的概率比 $W_{吸}/W_{发}=1.000007>1$，虽然仍能产生净吸收现象，但若高能级的核没有其他途径回到低能级，则很快就会饱和，不再有净吸收，从而得不到吸收谱。因此，合适的弛豫过程对得到理想的 NMR 谱很重要。由于弛豫时间决定了质子在高能级的平均寿命 $T\left(\frac{1}{T}=\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right)$，从而影响谱线的宽度，根据不确定关系，$\Delta E\Delta t\approx h$，又 $\Delta E=h\Delta\nu$ 得 $\Delta\nu\approx\frac{1}{\Delta t}=\frac{1}{T}$。因此，弛豫时间短有利共振吸收，但会增加谱线宽度。

§4.3 核磁共振谱仪简介

4.3.1 连续波核磁共振谱仪(CW－NMR)

核磁共振谱仪是检测磁性核核磁共振现象的仪器。图 4.3.1 是核磁共振谱仪的示意图。根据核磁共振现象产生的原理，一台高分辨连续波核磁共振仪应由下列几个主要部件组成：① 能产生强而稳定磁场的磁体；② 射频和音频发射单元；③ 探头：放置样品管，磁场和频率源通过探头作用于样品；④ 频率和磁场

扫描单元;⑤ 信号放大和显示单元。

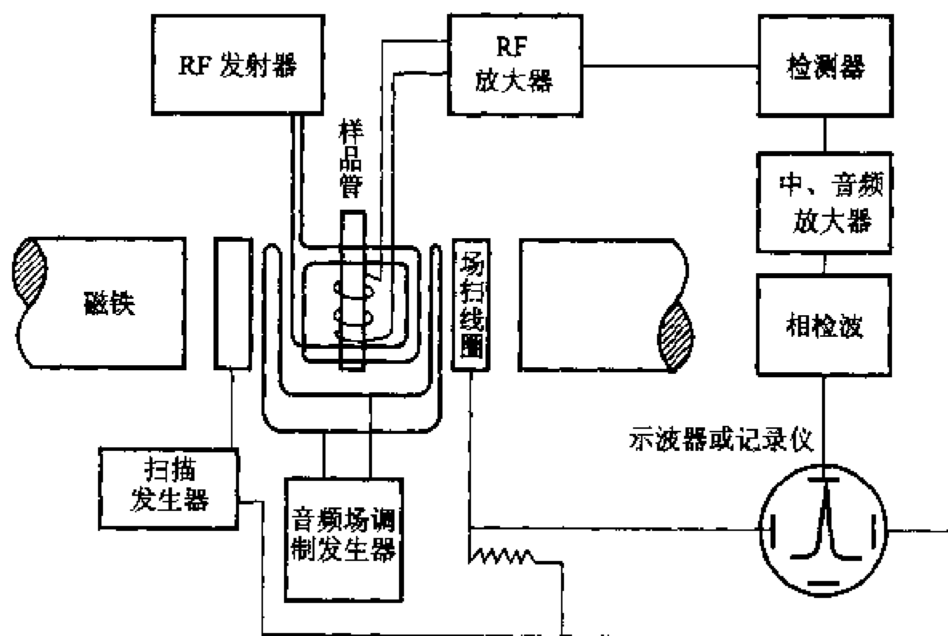


图 4.3.1 连续波三交叉线圈核磁共振波谱仪方块图

1. 磁体

磁铁是核磁共振谱仪的最基本的组成部分。它可由永久磁铁、电磁铁和超导磁体三种方法提供强而稳定、均匀的磁场。

(1) 永久磁铁操作简便,磁场长时间稳定和节约能源。但由于磁铁极隙较小,限制了探头的尺寸和样品管的直径,难于实现^{13}C测定。而且由于磁场固定不变,不能改变磁场进行多核及某些弛豫的研究。

(2) 电磁铁则可使磁场在一定范围内连续变化,适宜于进行多核及弛豫研究。由于磁铁极隙较大,磁场容易均匀且均场范围较大。旋转边带亦较小。但电磁铁需一套制冷设备冷却磁铁,且磁场强度不可能做得很高。因此用电磁铁做磁体的谱仪,最多只能达到 100 MHz。

(3) 超导磁体则可使磁场强度达到 100 kGs 以上。制得的谱仪可以 200 MHz,400 MHz,600 MHz。目前已制得 800 MHz 的商品谱仪。超导磁体的特点是磁场强度高,稳定,不耗电;缺点是制造技术要求高,消耗液氮和液氦。因此维持费用较高。超导磁体是用铌－钛超导材料绕成螺旋管线圈,置于液氦杜瓦瓶中,然后在线圈上逐步加上电流,(俗称升场)待达到要求后,即撤去电源。由于超导材料在液氦温度下电阻等于零,所以电流始终保持原来的大小,形成稳定的永久磁场。为减少液氦的蒸发,所以使用双层杜瓦瓶,在外层杜瓦瓶中放置液氮以利于保持低温。

2. 探头

探头置于磁极间隙内,它是仪器的心脏部分。除样品管外,还有发射、接收等线圈,预放大器和变温元件。

3. 谱仪部分

(1) 射频源和音频调制 高度稳定的射频频率和功率也是组成高分辨谱仪必不可少的条件。仪器多用稳定的石英晶振产生一基频,倍频调谐获得所需的射频频率 ν_r,经放大后用高频电缆输至探头发射线圈。为了提高基线稳定性和磁场锁定能力,磁场必须用音频(5～40 kHz)调制,在音频磁场的调制下,产生调制边带。当频率满足共振条件时,将产生共振信号。一般多用上边带作为观察频率,除观察通道外,锁定通道和去耦通道也必须用音频信号调制。

(2) 扫描单元 核磁共振图谱可通过扫频或扫场来获得,多数实验是用扫场来实现的。它是使锯齿波电流通过与磁场平行的扫描线圈来实现的。根据实验要求扫描时 δ 可在几百范围内变化而频率在几十赫兹范围内变化,扫描速度也可任意选择。

(3) 接收单元 从探头预放大器得到载有核磁共振信号的射频输出,经高频电缆到射频放大器放大,再经中频检波放大,音频相检波放大,相位调节,得到所需的纯吸收或色散型信号,可直接进入示波器显示或输入记录仪记录。

(4) 信号累加 利用信号累加技术可提高灵敏度。通过 N 次扫描,可使信号增加 N 倍。而噪声是随机变化的,N 次累加后所得的噪声将是单次扫描的 $\sqrt{N}$ 倍,总的效应将使信噪比增加 $\sqrt{N}$ 倍。

4.3.2 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪(PFT－NMR)

CW－NMR 仪的不足之处是在某一时刻只能记录波谱中很窄部分信号。它是单频发射和接收,要逐个记录信号才能组成一张完整谱图。为了提高单位时间信息量,可用多道发射机同时发射多种频率,使不同化学环境的核同时激发,相应地用多道接收机同时获得所有核的共振信息。这样就可大大提高灵敏度和分析速度。PFT－NMR 仪以等距方脉冲调制的射频信号作为多道发射机(强而短的射频脉冲),以快速傅里叶变换作为多道接收机来实现这一设想。它能从核的自由感应衰减(FID,属于时间域)信号中变换出谱线在频率域中的位置及其强度,这就是脉冲傅里叶谱仪基本原理。

PFT－NMR 谱仪的优点:

(1) 大幅度提高了仪器的灵敏度,一般 PFT－NMR 的灵敏度要比 CW－NMR 的灵敏度提高两个数量级以上。因此可以对丰度小、磁旋比亦比较小的核进行核磁共振测定。

(2) 测定速度快,脉冲作用时间为微秒数量级。若脉冲需重复使用,时间间

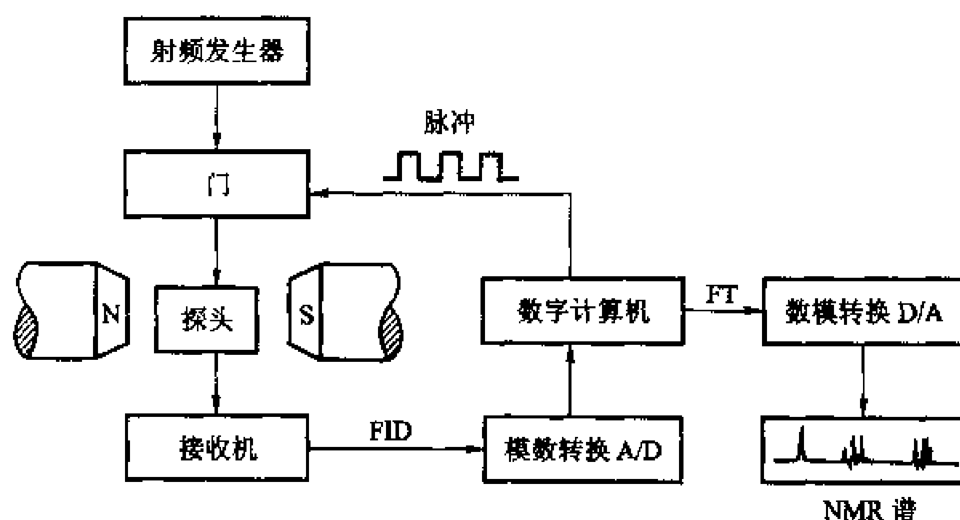


图 4.3.2 脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪示意图

隔一般只需几秒,可以较快地自动测量高分辨谱及与谱线相对应的各核的弛豫时间,可以研究核的动态过程、瞬变过程、反应动力学等。可根据需要设置窗函数,对时域信号进行加工。

(3) 使用方便,用途广泛。可以做 CW－NMR 不能做的许多实验,如固体高分辨谱,自旋锁定弛豫时间 $T_{1\rho}$的测定及各种二维谱等。

§4.4 ¹H 核磁共振

4.4.1 屏蔽效应

前面我们已经介绍了屏蔽效应的概念。在氢谱的分析中我们还常常用到下面两个概念:正屏蔽和去屏蔽效应。

(1) 正屏蔽　若由于结构上的变化或介质的影响使氢核外电子云密度增加,或者使感应磁场的方向与外磁场相反,致使谱线向高磁场方向移动(向右移),δ 值减小,则称正屏蔽,亦叫抗磁性位移。

(2) 去屏蔽　由于结构上的变化或介质的影响使氢核外电于云密度减少,或者使感应磁场的方向与外磁场相同,谱线向低磁场移动(向左移),δ 值增加,则称去屏蔽,亦可称顺磁性位移。

4.4.2 各类质子的化学位移

化学位移的数值能反映质子的类型以及相应的化学环境,表 4.4.1 是一些不同类型质于的化学位移。

1. 化学位移值的理论估计

化学位移值除可利用各种化学位移表直接查得外,还可以用某些经验公式

计算得到。下面仅介绍甲基 CH_3X、亚甲基 CH_2XY、次甲基 CHXYZ、烯氢和苯环氢的经验公式。

表 4.4.1 一些基团中质子的化学位移

质子类型		δ
环丙烷	▷—H	0.2
伯氢	RCH_3	0.9
仲氢	R_2CH_2	1.3
叔氢	R_3CH	1.5
乙烯型	C═C—H	4.5~5.9
乙炔型	C≡C—H	2~3
烯丙型	C═C—CH_2—H	1.7
氟	FC—H	4~4.5
氯	ClC—H	3.4
溴	BrC—H	2.5~4
碘	IC—H	2~4
醇	HOC—H	3.4~4
醚	ROC—H	3.3~4
酯	RCOO—C—H	3.7~4.1
	R′OOCC—H	2~2.2
酸	HOOCC—H	2~2.6
羰基化合物	O═C—C—H	2~2.7
醛	O═C—H	9~10
羟基	RO—H	4~5.5
烯醇	C═C—OH	15~17
羧酸	RCOO—H	10.5~12
胺	RNH_2	1~5
苯	R—C_6H_4—H	7~8

(1) 甲基、亚甲基、次甲基 此类质子的化学位移值计算是利用它们的加和性,用舒里公式计算得到其 δ 的近似值。舒里公式:

$$\delta_H = 0.23 + \sum \sigma \tag{4.4.1}$$

式中 0.23 为 CH_4 的 δ 值,$\sum\sigma$ 为各基团屏蔽常数之和。此类公式对 CH_2XY 计算效果较好,对 CHXYZ 较差,在计算 CH_3X 时,则可看成是 H—CH_2—X。σ 值列于表 4.4.2。

例 1 C_6H_5—CH_2—CH_3 $\delta_H = 0.23 + 1.85 + 0.47 = 2.55$(实验值 2.62)

(2) 烯氢 烯氢的一般形式为

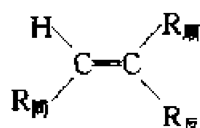


表 4.4.2 舒里公式中各取代基的 σ 值

取代基	σ 值	取代基	σ 值	取代基	σ 值
—H	0.17	—SR	1.64	—OR	2.36
—CH_3	0.47	Ar—C≡C—	1.65	—NO_2	2.46
—CH_2R	0.67	R—C≡C—C≡C—	1.65	—Cl	2.53
—CF_3	1.14	—CN	1.70	—OH	2.56
—C═C—	1.32	—COR	1.70	—N═C═S	2.86
R—C≡C—	1.44	—I	1.82	—O—CO—R	3.13
—COOR	1.55	—Ph	1.85	—O—Ph	3.23
—NR_2	1.57	—S—C≡N	2.30	—F	3.60
—$CONR_2$	1.59	—Br	2.33		

H 核的 δ 值可用式 4.4.2 计算得到

$$\delta_{C=C-H} = 5.28 + \sum S \tag{4.4.2}$$

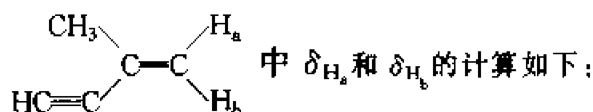
式中 5.28 为 CH_2═CH_2 的 δ 值，$\sum S$ 为 $R_{同}$,$R_{顺}$,$R_{反}$ 对乙烯氢的影响值之和。S 值见表 4.4.3。

表 4.4.3 取代基对乙烯氢核 δ 的影响值表

取代基	$R_{同}$	$R_{顺}$	$R_{反}$	取代基	$R_{同}$	$R_{顺}$	$R_{反}$
—H	0	0	0	—COOH (共轭)	0.69	0.97	0.39
烃	0.44	−0.26	−0.29	—COOR	0.84	1.15	0.56
环烃	0.71	−0.33	−0.30	—COOR (共轭)	0.68	1.02	0.33
—CH_2O—	0.67	−0.02	−0.07	—CHO	1.03	0.97	1.21
—CH_2I—	0.67	−0.02	−0.07	—CON<	1.37	0.93	0.35
—CH_2S—	0.53	−0.15	−0.15	—COCl	1.10	1.41	0.99
—CH_2Cl—	0.72	0.12	0.07	OR	1.18	−1.06	−1.28
—CH_2Br—	0.72	0.12	0.07	OCOR	2.09	−0.40	−0.67
—CH_2N<	0.66	−0.05	−0.23	芳香基	1.35	0.37	−0.10
—C≡C—	0.50	0.35	0.10	—Br	1.04	0.40	0.55
—C≡N	0.23	0.78	0.58	—Cl	1.00	0.19	0.03
—C═N	0.98	−0.04	−0.21	—F	1.03	−0.89	−1.19
—C═N (共轭)	1.26	0.08	−0.01	—NR_2	0.69	−1.19	−1.31
—C═O	1.10	1.13	0.81	—SR	1.00	−0.24	−0.04
C═O (共轭)	1.06	1.01	0.95				
—COOH	1.00	1.35	0.74				

利用上述公式及取代基的影响值，就可计算乙烯基氢核的近似 δ 值。

例 2 化合物



中 δ_{H_a} 和 δ_{H_b} 的计算如下：

$$\delta_{H_a}=5.28+0+(-0.26)+0.10=5.12(\text{实验值 }5.27)$$

$$\delta_{H_b}=5.28+0+0.35+(-0.29)=5.34(\text{实验值 }5.37)$$

(3) 苯环上氢核 苯环氢的化学位移可用下式计算：

$$\delta=7.27-\sum a \tag{4.4.3}$$

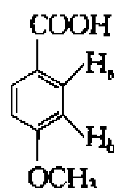
式中 7.27 为未取代苯环上氢核的化学位移值，$\sum a$ 为取代基对苯氢核 δ 影响值之和。取代基影响值 a 见表 4.4.4。

表 4.4.4 取代基对苯氢核 δ 的影响值表

取代基	邻位	间位	对位	取代基	邻位	间位	对位
NO_2	−0.95	−0.17	−0.33	CH_2CH_3	0.15	0.06	0.18
CHO	−0.58	−0.21	−0.27	$CH(CH_3)_2$	0.14	0.09	0.18
COCl	−0.83	−0.16	−0.3	$C(CH_3)_3$	−0.01	0.10	0.24
COOH	−0.8	−0.14	−0.2	CH_2OH	0.1	0.1	0.1
$COOCH_3$	−0.74	−0.07	−0.2	CH_2NH_2	0.0	0.0	0.0
$COCH_3$	−0.64	−0.09	−0.3	F	0.30	0.02	0.22
CN	−0.27	−0.11	−0.3	Cl	−0.02	0.06	0.04
Ph	−0.18	0.00	0.08	Br	−0.22	0.13	0.03
CCl_3	−0.8	−0.2	−0.2	I	−0.40	0.26	0.03
$CHCl_2$	−0.1	−0.06	−0.1	OCH_3	0.43	0.09	0.37
CH_3	0.17	0.09	0.18	$OCOCH_3$	0.21	0.02	—
SCH_2	0.03	0.0	—	OH	0.50	0.14	0.4
NH_2	0.75	0.24	0.63	$N(CH_3)_2$	0.60	0.10	0.62

利用式(4.4.3)和表 4.4.4 可计算出取代苯氢核的 δ 近似值。

例如：



$$\delta_{H_a}=7.27-(0+0.09-0.8)=7.98(\text{实验值 }8.08)$$

$$\delta_{H_b}=7.27-(0-0.14+0.43)=6.98(\text{实验值 }6.93)$$

对于活泼氢(—OH，—NH，SH)的化学位移，由于它们受温度、浓度、溶剂的影响很大，且易形成氢键，所以变化范围较大，有时还可能不易被观察到，因此需特别注意。一般羧酸(COOH)的 δ 约在 10～13.0，—OH 的 δ 值可在 0.5～

13范围存在，而$-NH_2$，$-\overset{|}{N}H$ 的 δ 值范围亦因结构的不同而可能出现在0.5～13。

2. 影响化学位移的因素

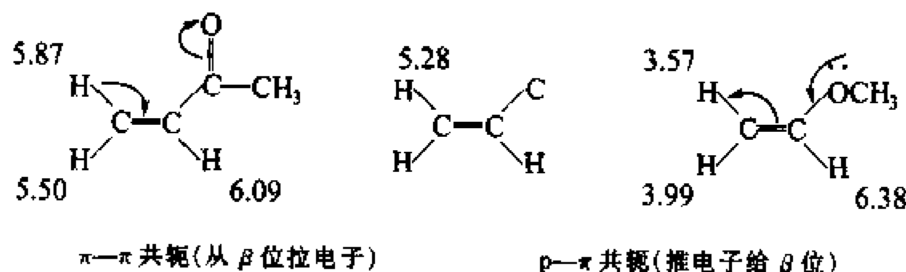
(1) 诱导效应　诱导效应对质子的化学位移有很大影响。表4.4.5列出了不同取代基的甲烷 δ 值和甲基相连元素的电负性。从表中可以明显看到，随甲基所连元素电负性的增大，甲基质子的化学位移 δ 逐渐增大。

表4.4.5　CH_3X 不同化学位移与X的电负性

化合物 CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_3-H
电负性(χ)	4.0(F)	3.5(O)	3.1(Cl)	2.8(Br)	2.5(I)	2.1(H)
δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.2

由子较强电负性基团的诱导拉电子作用使原子周围电子云密度减小，从而屏蔽效应减少，产生的与外加磁场相反方向的诱导磁场强度($B_{诱}$)减小。根据 $B_{扫}=B_0+B_{诱}$ 可知共振所需磁场强度相应降低，即共振在较低磁场发生。根据 δ 的表示式，若共振磁场强度降低也即 $\nu_{样}$ 值变小，δ 值则增大(一般共振磁场强度与 δ 从数值大小看是成反比的)。当然拉电子基团越多这种影响越大。三氯甲烷、二氯甲烷和一氯甲烷质子的化学位移 δ 分别为7.27,5.30,3.05。依据诱导效应性质，基团距离越远，受到的影响越小。如1－溴代丙烷，α、β 和 γ 质子的化学位移 δ 分别为3.30、1.69和1.25。

(2) 共轭效应　在具有多重键或共轭多重键的分子体系中，由于 π 电子的转移，导致某基团电子云密度(即磁屏蔽)改变称为共轭效应，共轭效应主要有两种类型，即 $\pi-\pi$ 共轭和 $p-\pi$ 共轭。$\pi-\pi$ 共轭是从邻位拉电子，去屏蔽作用，δ 值增加；$p-\pi$ 共轭是推电子给邻位，起正屏蔽作用，δ 值减小。例如：



$\pi-\pi$ 共轭(从 β 位拉电子)　　　$p-\pi$ 共轭(推电子给 β 位)

(3) 各向异性

① 芳环的各向异性：苯环上的质子共振吸收一般出现在低场，δ 约为7.3。这是由于芳环 π 电子屏蔽作用的各向异性(anisotropy)引起的。在外磁场影响下，苯环的 π 电子产生一个环电流，同时生成一个感应磁场。该磁场方向与外磁

场方向在环内相反(抗磁的),在环外相同(顺磁的)。

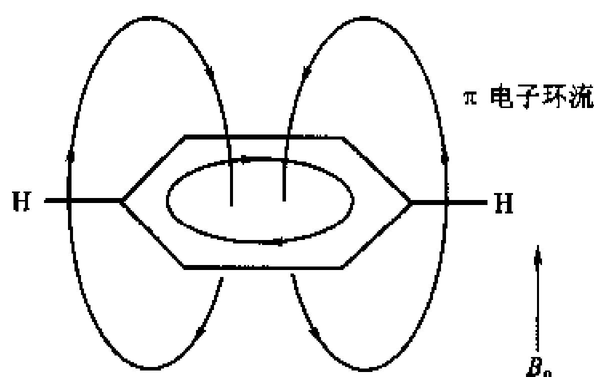
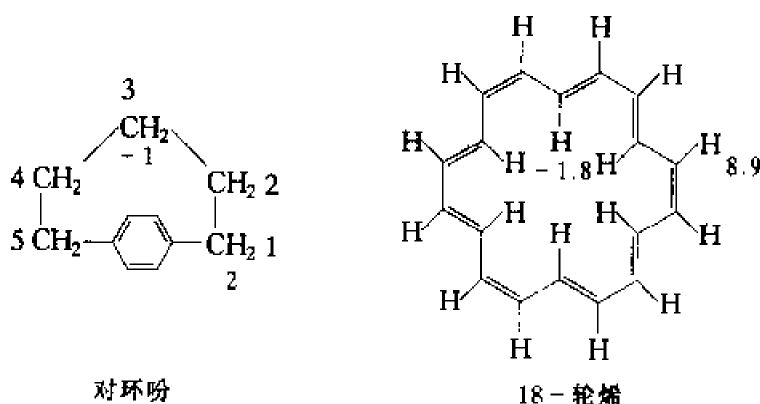


图 4.4.1 苯环 π 电子感应磁场

从图 4.4.1 可以看到这个感应磁场的方向。苯环上的质子在环外,因此除受到外加磁场影响外,还受到这个感应磁场的去屏蔽作用(deshielding)。所以,苯环上的质子共振应出现在低场,δ 值较大。可以想象若环内具有质子一定会受到较强的屏蔽作用,共振吸收应出现在高场,δ 值较小。事实确是如此。芳香烃 18-轮烯环外质子化学位移为 8.9,而环内质子为 -1.8。由于这种各向异性的影响,即使不与芳环直接连接的质子化学位移也相应发生变化。如对环吩(parocyclophane)中苄位碳上的氢(C^1 和 C^5 上的氢)处在去屏蔽区,δ 约为 2,而在环 C^3 的质子处在屏蔽区,化学位移为 -1。



对环吩　　18-轮烯

② 双键和三键化合物的各向异性　乙烷质子的化学位移为 0.96,而乙烯质子化学位移为 5.28。烯的质子共振出现在如此低的磁场强度区,一方面是烯碳 sp^2 杂化使 C—H 键电子比 sp^3 杂化更靠近碳,减小了对质子的屏蔽,更重要的是由于在外磁场作用下产生 π 电子环流,从而产生感应磁场(图 4.4.2),质子恰好在去屏蔽区。同样,醛基氢也处在去屏蔽区,使它的共振吸收也出现在低场,δ 约为 9~10。

炔也具有各向异性。它的质子处在屏蔽区(图 4.4.3),因此炔氢共振应出现在较高的磁场强度区。但因炔碳为 sp 杂化,相对 sp^2 和 sp^3 杂化的 C—H 键

电子更靠近碳,使质子周围的电子云密度减少,这种因素又使质子共振吸收向低场移动。两种相反作用的协调使炔质子的化学位移为2.88。

(4) 范德华效应　当两个原子相互靠近时,由于受到范德华力的作用,电子云相互排斥,导致原子核周围的电子云密度降低,屏蔽减少,谱线向低场方向移动(δ变大),这种效应称为范德华效应。当两个氢原子相隔1.7 Å(范德华半径之和)时,屏蔽贡献约为−0.5;2 Å时约为0.2,而当大于2.5 Å时则该相互作用可忽略不记。

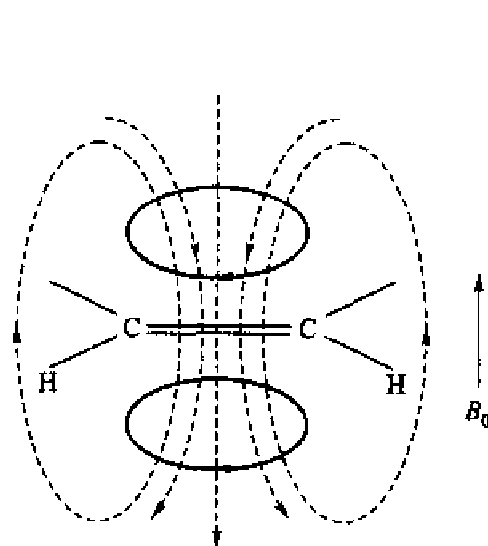


图4.4.2　乙烯π电子感应磁场

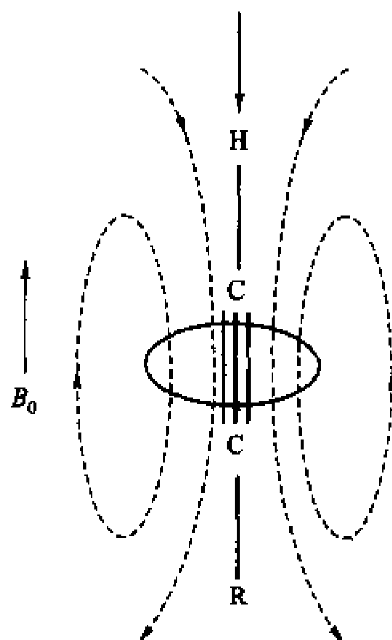
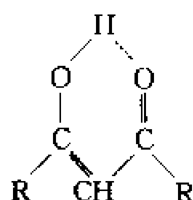


图4.4.3　乙炔π电子感应磁场

(5) 氢键的影响　氢键的形成能较大地改变与氧氮等元素直接连接质子的化学位移值。由于氢键的形成可以削弱对氢键质子的屏蔽,使共振吸收移向低场。而氢键形成的程度与样品浓度、温度等有直接关系,因此在不同条件下羟基(—OH)和氨基(—NH_2)质子的化学位移变化范围较大。如醇羟基的质子化学位移一般为0.5~5,酚为4~7,胺为0.5~5。羧酸容易以二聚体形式存在(双分子的氢键),它的化学位移为10~13。

分子内氢键同样可以影响质子的共振吸收。β-二酮的烯醇式可以形成分子内氢键,该羟基质子的化学位移为11~16。



β-二酮烯醇式分子内氢键

(6) 溶剂效应 同一化合物在不同溶剂中的化学位移会有所差异，这种由于溶质的质子受到不同溶剂影响而引起的化学位移的变化叫溶剂效应。溶剂效应主要是由于溶剂的各向异性效应和溶质与溶剂间形成氢键等的影响产生的，所以有时在提到某化合物的 δ 值时会指明使用何溶剂。如果进行 δ 值的系列比较，则最好选用同种单一溶剂，若必须使用混合溶剂，则该两种溶剂的比例必须相同，且样品的浓度亦最好相同，否则可能会出现不必要的麻烦。

4.4.3 化学等价与磁等价

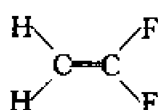
1. 化学等价

化学等价又称为化学位移等价。若分子中两个相同原子(或基团)处于相同的化学环境时，则称它们是化学等价的。一般说来，若两个相同基团可通过二次旋转轴互换，则它们无论在何种溶剂中均是化学等价的。若两个相同基团是通过对称面互换的。则它们在非手性溶剂中是化学等价的，而在手性溶剂中则不是化学等价的。若不能通过以上两种对称操作互换的两相同基团，一般都不是化学等价的。而当存在分子内的快速运动时，则亦会使化学不等价的基团或质子变成化学等价的，如环己烷中的直立氢和平伏氢之间由于环的快速翻转而使这两个氢成为化学等价的。

2. 磁等价

若化合物中两个相同原子核所处的化学环境相同(即化学等价)，且它们对任意的另外一核的耦合常数亦相同(数值和符号)，则两原子为磁等价的。

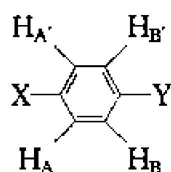
化学等价而磁不等价的经典例子是化合物 C4.4.1：



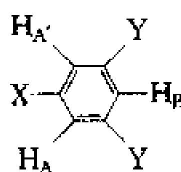
C4.4.1

从分子的对称性很容易看出两个 H 是化学等价的，两个 F 也是化学等价的。但以某一指定的 F 考虑，一个 H 和它是顺式耦合，而另一个 H 和它则是反式耦合，耦合常数不相同，因此两个 H 化学等价而磁不等价。同理，两个 F 也是磁不等价的。由于两个氢磁不等价，其氢谱线数目超过 10 条。

苯环对位取代衍生物(C4.4.2)中，H_A 和 $H_{A'}$ 是化学等价的，因分子通过二重轴(该二重轴通过两个取代基)旋转可相互交换。但它们对 $H_B(H_{B'})$来说，一个是邻位耦合(耦合常数 ^3J)，另一个是对位耦合(耦合常数^5J)，因此它们是磁不等价的。但在对称三取代苯环(C4.4.3)中，H_A 及 $H_{A'}$化学等价且磁等价，因它们对 H_B 都是间位耦合，其耦合常数 ^4J 相同。



C4.4.2



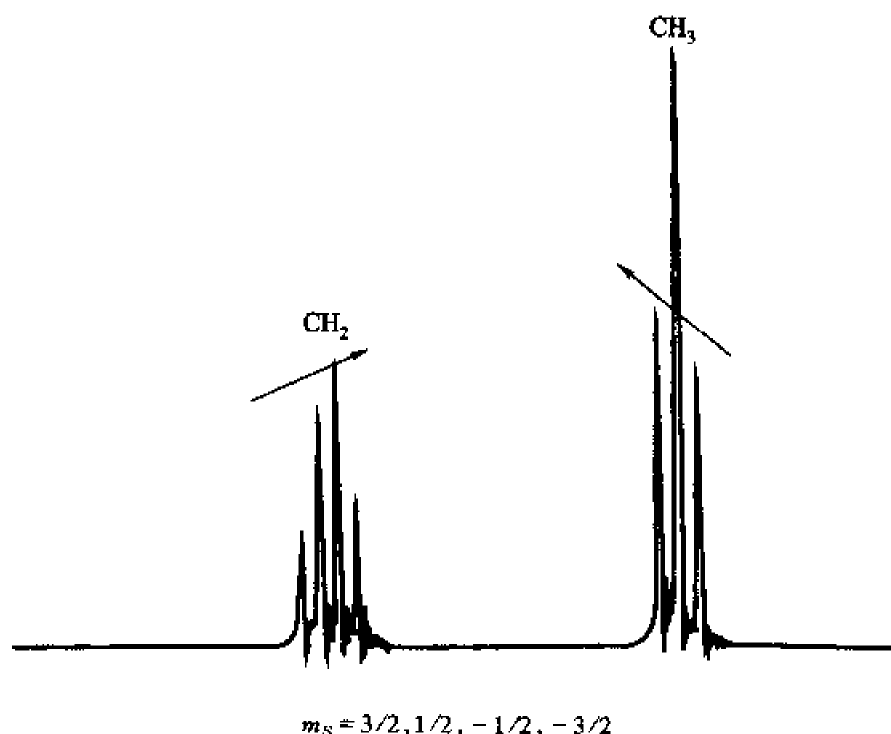
C4.4.3

4.4.4 一级裂分

谱线裂距的大小是耦合强弱的量度之一，此外耦合强弱还与两个相互耦合的核之间的化学位移差值 $\Delta\delta$ 有关。实际上，关于耦合的强弱并无明确的界限，通常当 $\Delta\delta$ 以频率(单位用 Hz)表示时，规定 $\Delta\delta/J>6$ 为弱耦合；$\Delta\delta/J<6$ 时，为强耦合（但亦有规定 >10 为弱耦合，<10 为强耦合）。$\Delta\delta/J>6$ 时的谱为一级类型谱，而 $\Delta\delta/J<6$ 时的谱为高级类型谱。

一级类型谱的裂分规则：

由于邻近核的耦合作用使谱线产生裂分，谱线的裂分数目 N 与邻近核的自旋量子数 I 和核的数目 n 有下式关系：$N=2nI+1$，当 $I=1/2$ 时，$N=n+1$，此即被称为"$n+1$ 规律"。现以氯乙烷为例，图 4.4.4 是氯乙烷的甲基与亚甲基相互作用而产生裂分的图解说明。



$m_S=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$

图 4.4.4 氯乙烷中甲基与亚甲基的裂分图解

由于 C—C 单键的自由旋转，使构象快速变换，导致化学位移及耦合常数的平均化，因此甲基的三个质子是磁等价的，亚甲基的两个质子亦是磁等价的。由

图 4.4.4 可以看出,对于亚甲基的质子而言,它受到甲基三个等价质子的四种干扰。

① 甲基的三个质子的磁矩都处在与外磁场逆向的高能态 $\beta\beta\beta$,总自旋磁量子数 m_S 为 -3/2,使得作用于亚甲基的磁场同时减弱,因此必须增加外磁场强度,才能在它特定的频率产生共振,其信号出现在无耦合的亚甲基化学位移的高场处。

② 甲基的两个质子处在高能态,另一个处在低能态,$\beta\beta\alpha$,$\beta\alpha\beta$,$\alpha\beta\beta$,总 m_S 为 -1/2,净的效应相当于一个质子的磁矩减弱亚甲基感受的外磁场,信号稍高于无耦合时的信号位置,三种排列形式使它出现的概率是前一种情况的三倍。

③ 甲基上的两个质子处于低能态,一个处于高能态,$\beta\alpha\alpha$,$\alpha\beta\alpha$,$\alpha\alpha\beta$,总 m_S 为 1/2,其结果和②的情况类似,不同的是其净效应稍微加强了亚甲基所受的外磁场,使亚甲基的共振信号处于稍低位置。

④ 甲基上的三个质子都处于同外磁场同向的低能态 $\alpha\alpha\alpha$,总 m_S 为 3/2,因此加强了作用于亚甲基上的外磁场,使得亚甲基只需较低的磁场即可产生共振。同①较相似。

以上所述总的结果是使亚甲基的共振峰裂分为四重峰,它们的强度比是出现四种情况的概率之比,即为 1:3:3:1。四重峰的中心位置是亚甲基的化学位移值。再考虑亚甲基对甲基的干扰,用同样的方法分析可知,甲基信号裂分为三重峰,它们的强度比是 1:2:1,中间峰的值即为甲基的化学位移值。甲基和亚甲基之间的耦合干扰是相互的作用,所以它们共振信号的裂距相等,并且裂距就是它们的耦合常数 J。而且我们发现所有核磁共振谱中互相耦合的两组峰都是从最外面的一个峰开始逐渐向上倾斜,如图 4.4.5。

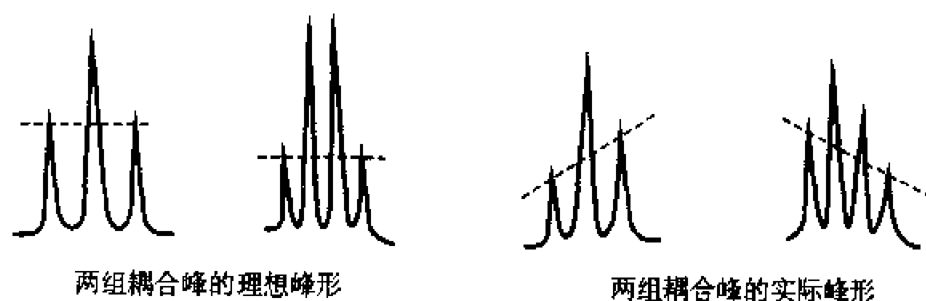


图 4.4.5　耦合峰的特征

这个规律对于我们判别哪两组峰在起耦合作用很有帮助。

对于自旋量子数 $I = 1/2$ 的一级类型的耦合,可以归纳以下几条规则:

① 某核和 n 个磁等价的核耦合时,可产生 $n+1$ 条谱线,若它再与另一组 m 个磁等价核耦合,则谱线的数目是 $(n+1)(m+1)$ 条。

② 谱线裂分的间距即是它们的耦合常数 J。

③ 一级类型的多重峰通过其中点作对称分布,中心位置即为化学位移值。

④ 多重峰的相对强度为二项式$(a+b)^n$ 展开的系数,n 为等价核的个数。即可由表 4.4.6 表示。

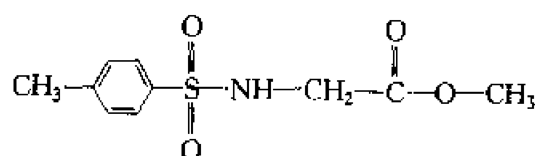
表 4.4.6 多重峰相对强度的二项式展开系数表

n(核的个数)	谱线相对强度
0	1
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
5	1 5 10 10 5 1
……	……

4.4.5 自旋体系分类和复杂裂分

1. 自旋体系

相互耦合的核组成一个自旋体系。体系内部的核相互耦合但不和体系外的任何一个核耦合。在体系内部并不要求一个核和除它以外的所有核都耦合。由此可知,体系和体系之间是隔离的。例如化合物



有三个自旋体系,它们分别是 CH_3—⟨苯环⟩— ,—NH—CH_2—和—CH_3。

2. 自旋体系的命名

(1) 化学位移相同的核构成一个核组,以一个大写英文字母标注。

(2) 几个核组之间分别用不同的字母标注,若它们化学位移相差很大,$\Delta\delta/J>6$,标注用的字母在字母表中的距离也大,反之亦然。如核组间 $\Delta\delta/J>6$,则标为 AX 或 AMX 等,若 $\Delta\delta/J<6$,则标为 AB,或 ABC 系统。

(3) 若核组内的核磁等价,则在大写字母右下角用阿拉伯数字注明该核组的核的数目。

(4) 若核组内的核磁不等价,则用上角标"′"加以区别。如一个核组内有三个磁不等价核,则可标为 AA′A″。

3. 复杂裂分

核磁图谱可以分为两类,当 $\Delta\delta/J>6$ 时称为一级谱,当 $\Delta\delta/J<6$ 时称为高级谱。在高级谱中,一般情况下,峰的数目超过 $n+1$ 规律所计算得到的数目,

峰组内各峰之间的相对强度关系复杂。在一般情况下，δ 和 J 值都不能直接读出，必须通过计算才可得出。

在自旋－自旋耦合一节中已把一级谱的规律作了介绍。现再介绍两种常见的高级谱。

(1) AB 二旋体系　这是高级谱中最简单的一种，A，B 各有两条谱线如图 4.4.6：

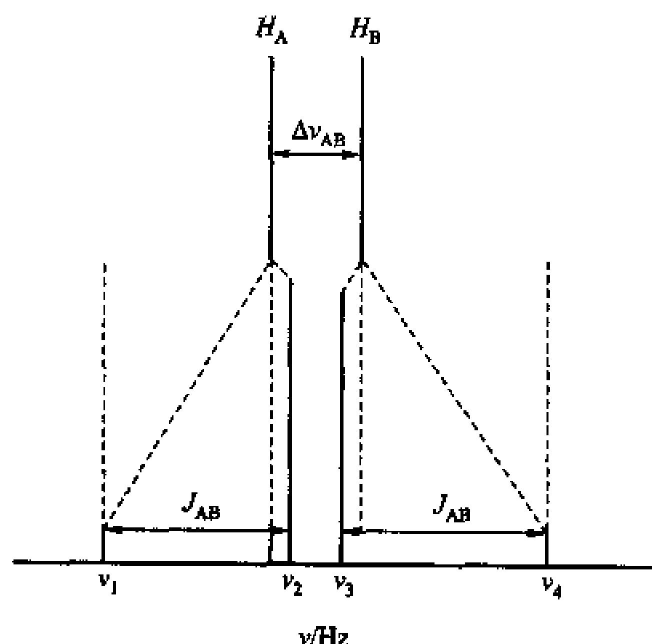


图 4.4.6　AB 二旋系统

四条谱线高度不同，内侧两条高，外侧两条矮，呈对称状。

(2) 三旋系统　AB_2，ABX，ABC，AX_2，AMX 等均为三旋系统。但 AX_2 和 AMX 均为一级谱，遵守一级谱的规则。而 AB_2，ABX，ABC 等则是高级谱，在此仅简单介绍一下 ABX 的峰形等情况。ABX 系统有 14 条谱线，其中 AB 有 8 条，分为两组，好像有两个 AB 系统，即每组 4 条。X 部分有 6 条，其中 2 条强度弱不易看到，只看到强度几乎相等的 4 条谱线。见图 4.4.7。

ABX 系统中的 AB 部分，其耦合常数 J_{AB} 都相等，与 X 耦合后，耦合常数 J_{AX} 和 J_{BX} 并不相等，但可从图谱中读出。质子 H_A，H_B 及 H_X 的化学位移须通过计算求得。

4.4.6　几类常见的耦合及其耦合常数

1. 同碳质子耦合常数

连接在同一碳上的两个磁不等价质子之间的耦合常数称为同碳质子耦合常

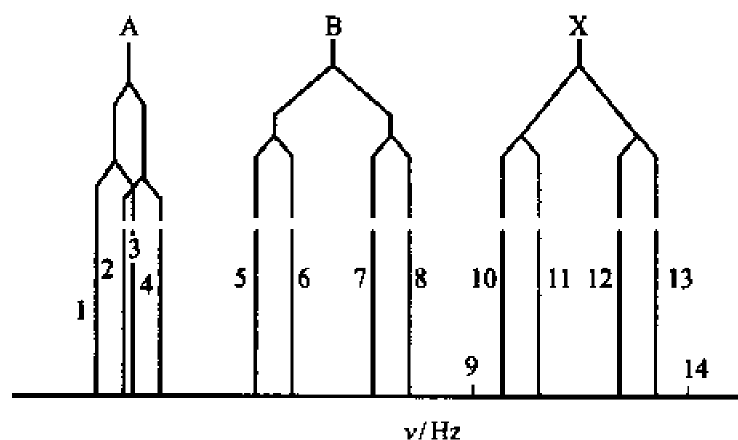


图 4.4.7 ABX 三旋系统

数。经过两根 C—H 键的作用,用$^2J_{H-H}$表示,通常为负值。耦合常数的大小与结构有密切关系,J 值范围较大。

表 4.4.7 同碳质子耦合常数表

结构	$^2J_{H-H}$/Hz	结构	$^2J_{H-H}$/Hz
H_a—C—H_b	−12～16	C═C(H_a)(H_b)	−0.5～3
(H_a)(H_b)C═N—OH	−7.63～9.95（与溶剂有关）	H_a, H_b（环丙烷）	−3.9～8.8
C—C(H_a)(H_b), O（环氧）	−5.4～6.3	H_a, H_e（环己烷）	−12.6

2. 邻碳质子耦合常数

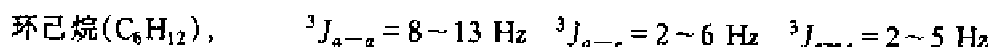
指相邻碳原子上两个氢核之间的耦合常数,用$^3J_{H-H}$表示,通常为正值。

饱和烷烃的 J 值,例如:


CH_3CH_2OH　　$^3J_{H-H} = 3.90$ Hz

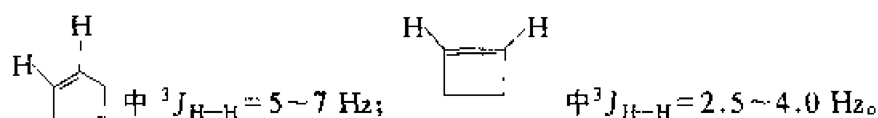

CH_3CH_2—Ph　　$^3J_{H-H} = 7.62$ Hz


CH_3CH_2—Cl　　$^3J_{H-H} = 7.23$ Hz


环已烷(C_6H_{12}),　　$^3J_{a-a} = 8 \sim 13$ Hz　$^3J_{a-e} = 2 \sim 6$ Hz　$^3J_{e-e} = 2 \sim 5$ Hz

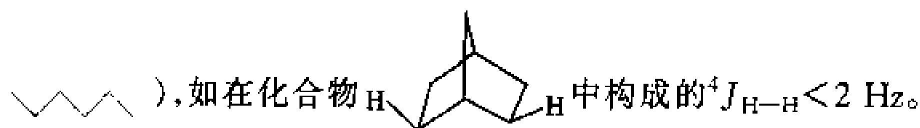
乙烯型的 J 值:(CH_2═CH_2),$^3J_{顺} = 11.6$ Hz,$^3J_{反} = 19.1$ Hz

在环型烯烃中,^3J 值视键角而定,如:

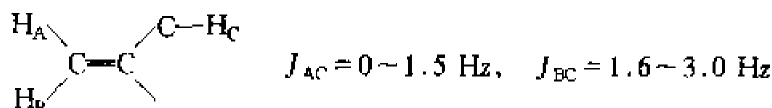


3. 远程耦合常数

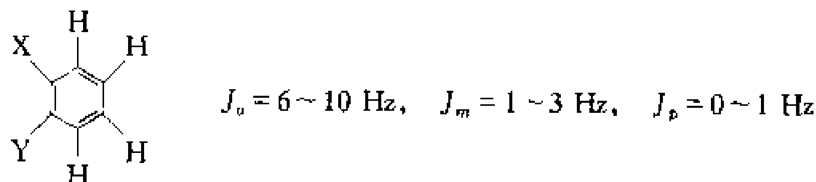
跨越四根键及更远的耦合称为远程耦合。饱和体系的 J 值随耦合跨越的键数增多而下降很快，只有折线型的有小的 J 值，一般小于 2 Hz（



不饱和体系中，由于 π 电子的存在，使耦合作用能传递到较远的距离。如在烯丙体系(H—C═C—C—H)和高烯丙体系(H—C—C═C—C—H)中都有远程耦合常数。如



在芳环和杂芳环上质子的远程耦合发生在邻位、间位和对位，耦合常数可分别用 J_o，J_m，J_p 来表示。例如在苯环上：



4.4.7 ^{1}H 核磁共振谱图解析时用到的一些辅助手段

1. 使用高频仪器

前面已经提到 $\Delta\delta/J$ 的比值决定谱图的复杂程度。只要想法增大 $\Delta\delta/J$ 值，则谱图就可简化，而提高磁场强度，使用高频仪器，就可能达到增大 $\Delta\delta/J$ 值的目的。大家都知道，J 值是分子固有的属性，不随谱仪场强的变化而变化。化学位移以 δ 表示时，同样不会变化，但以频率(单位为 Hz)表示时，δ 随场强的增大而增大。例如，当 $\delta=0.1$ 时，在 60 MHz 谱仪上对应于 6 Hz，而在 400 MHz 谱仪上，则对应于 40 Hz。假定 J 值是 6 Hz，那么在 60 MHz 谱仪上时，$\Delta\delta/J=6/6=1$，则该谱为高级谱。而在 400 MHz 上，$\Delta\delta/J=40/6\approx7$，则谱图简化了，它近似地为一级谱。另外在谱图简化的同时也提高了谱线的信噪比(信号强度和 ν 的 1.5 次方成正比)。所以提高磁场强度(采用超导磁体)是仪器制造的发展方向。目前已有高达 800 MHz 的商品化谱仪出售。

2．重氢交换

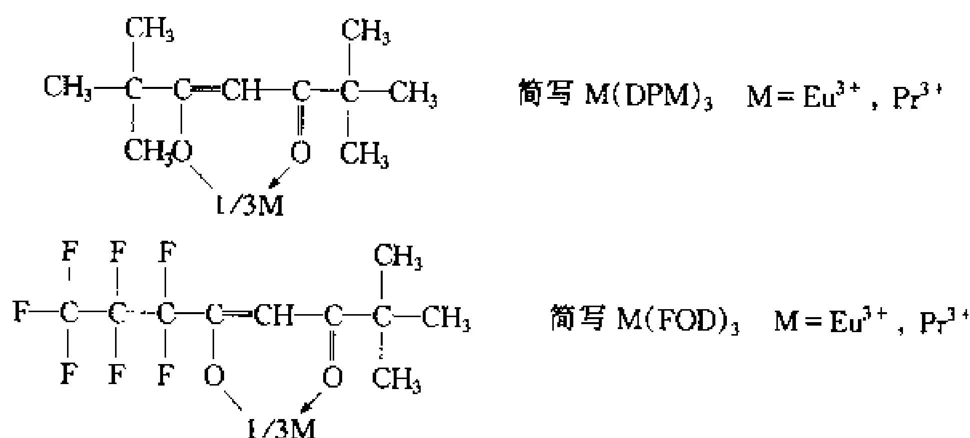
重氢交换最经常使用重水(D_2O)。与氧、氮、硫相连的氢是活泼氢，在作 ^1H NMR谱时，滴入 1～2 滴重水，使活泼氢和氘发生交换，交换后在谱图上消失的峰就是活泼氢峰，依此来帮助判断活泼氢的位置。交换速度的顺序是 OH＞NH＞SH。

3．介质效应

苯、乙腈等分子具有强的磁各向异性。在样品中加入少量此类物质，它们会对样品分子的不同部分产生不同的屏蔽作用。在做核磁谱图时，氘代氯仿是最常用的溶剂。若有些峰组相互重叠，可滴加少量氘代苯，重叠的峰组有可能分开，从而简化图谱。

4．使用位移试剂

由于分子中有些氢的化学环境比较接近，因此使得峰重叠。镧系元素的络合物能与有机化合物中某些官能团相互作用，从而影响外围电子对质子的屏蔽效应，选择性地增加了各氢的化学位移。这种能使样品的质子信号发生位移的试剂叫做位移试剂。常用的位移试剂主要是铕和镨的络合物。例如：



Eu 和 Pr 等金属离子的未成对电子有顺磁矩，它们与有机物中含未共用电子对的官能团如 NH_2，OH，$—SO_2—$，—O—，C═O，C≡N 等形成络合物，使得距 Eu 或 Pr 离子不同距离的氢原子发生不同的化学位移变化，从而使原先重叠的谱图分开，便于解析。在加位移试剂时，必须先少加些测一次图谱，再加些，测一次图谱，再加些……如此重复进行，以便寻找到最合适的加入量，得到满意的图谱。Eu 的络合物产生的是低场位移；Pr 的络合物相反，产生的是高场位移。

5．计算机模拟

对某一耦合体系，根据经验，输入一组数值(包括 δ，J)给计算机，此时可由计算机得到一个计算出的图谱。修改参数，使之逼近实验谱，直到两谱完全相符，此时即获得了该耦合体系的 δ 和 J 值。在模拟时，有可能不是一组解，这是

需要注意的。

6. 双共振法

双共振方法是简化图谱的十分有效的方法。这种方法是使一个交变的磁场(射频场)的强度 B_1 满足样品中某一特定的核(观察核)在恒定磁场强度 B_0 的共振条件。同时,另外再加第二个交变磁场(射频场)B_2 满足样品的另一种核(干扰核)在 B_0 中的共振条件。这样,在同一个外磁场 B_0 中,样品的两种核会同时发生核磁共振,这种现象称为核磁双共振。在双共振条件下这两种核的耦合就被消除。

核磁双共振可分为同核双共振和异核双共振。例如^{1}H 和^{1}H 同时发生共振的现象称为同核双共振。而^{13}C 和^{1}H 同时发生共振的现象,称为异核双共振。双共振的表示法是把被观察的核写在前面,被干扰的核写在后面的大括号中。例如^{1}H、^{1}H 同核双共振写为^{1}H－{^{1}H}。而^{1}H、^{13}C 异核双共振写为^{13}C－{^{1}H}。

7. 核 Overhauser 效应(简称为 NOE)

当分子内有在空间位置上互相靠近的两个质子 H_A 和 H_B 时,如果用双共振法照射 H_B,使干扰场 $\boldsymbol{B}'$的强度达到使被干扰的谱线饱和,则另一个靠近的质子 H_A 的共振信号就会增加,这种现象称为 NOE。产生这一现象的原因是由于两个质子的空间位置很靠近,相互弛豫较强,当 H_B 受到照射达到饱和时,它要把能量转移给 H_A,于是 H_A 吸收的能量增多,共振信号增大。这一效应的大小与质子之间距离的六次方成反比。当质子间距离超过 0.3 nm 时,这种现象就看不到。NOE 对于确定有机分子的空间结构很有用,可以判断两个核之间的距离,从而帮助判断分子的空间构型。

4.4.8　^{1}H 核磁共振谱的应用

解析 NMR 谱主要是查看共振信号的数目、位置、强度和裂分情况。因为从信号的数目可以知道分子中有多少种不同类型的质子。从信号的位置我们可以知道每种质子的电子环境,即邻近有无吸电子或推电子的基团。信号强度则告诉我们各种质子的比例或个数。裂分情况告诉我们它的邻近有多少个不同的质子,即它的化学环境。假使再配以分子组成和红外光谱,那就可以推测出分子的结构。一般谱图横坐标为化学位移(δ),从右至左 δ 值增大而相应磁场强度逐渐减小。纵坐标为吸收峰相对强度,谱图中 $\delta=0$ 处一般为 TMS 的共振吸收峰。下面看几个例子。

例 1　图 4.4.8 为α－溴乙苯的^{1}H NMR 谱图。从谱图中我们看到有三种类型的质子(化学位移分别为 $\delta=7.3,5.1,2.0$)。首先通过计算各个峰的积分面积之比,可以得到三种氢的比数,即以总的积分面积除以分子中氢的总数目,可以得到代表一个氢的积分面积,进而可以计算出各组峰所代表的氢的个数。

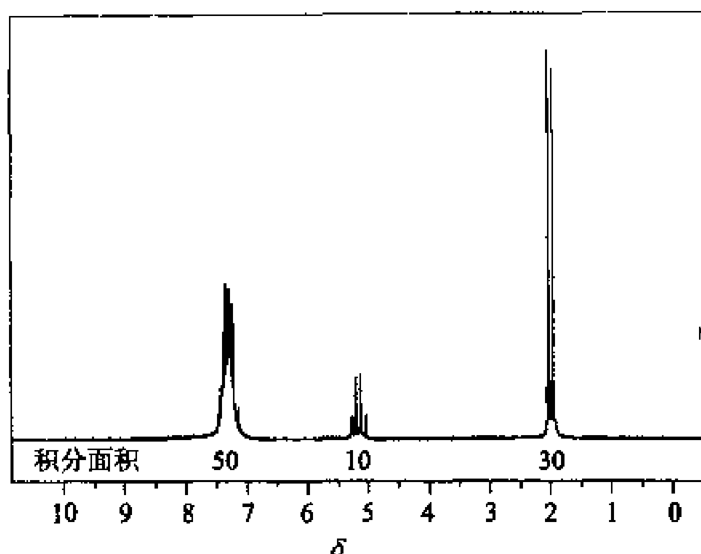


图 4.4.8 α－溴乙苯的^{1}H NMR 谱图

如图所示，$\delta=7.3,5.1,2.0$ 处积分面积分别为 50,10,30，则代表一个氢的积分面积为$(50+10+30)/9=10$，各组峰代表的氢的个数分别为 $50/10=5$，$10/10=1$，$30/10=3$。下面再来看各组峰代表的质子类型以及其相邻质子的个数。$\delta=2.0$ 的两重峰，质子数为 3，对应于甲基的吸收，其被裂分为二重峰，表明其相邻碳上有一个质子，即分子中有 $CH-CH_3$片断。$\delta=5.1$ 的峰，质子数为 1，该峰裂分为四重峰，表明该质子相邻的碳上有三个质子，即分子中有 $CH-CH_3$ 片断，该质子吸收偏向低场，说明邻近有吸电子基团。$\delta=7.3$ 处的峰，质子数为 5，对应于苯环上质子的共振吸收。

例 2 图 4.4.9 是α－羟基丙酸乙酯的 ^{1}H NMR 图谱。对照结构如何找出

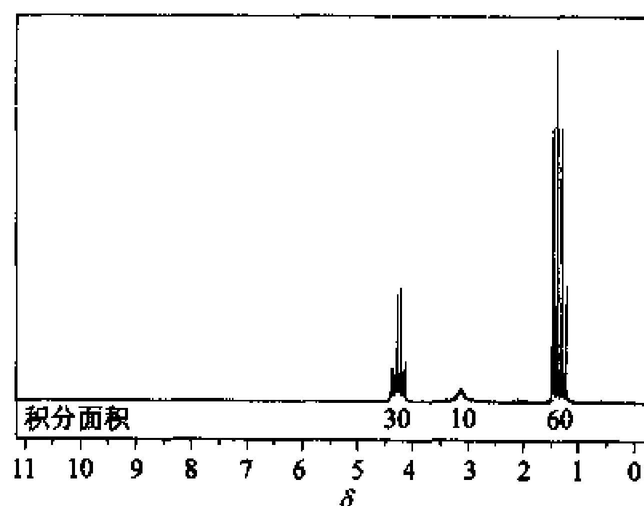
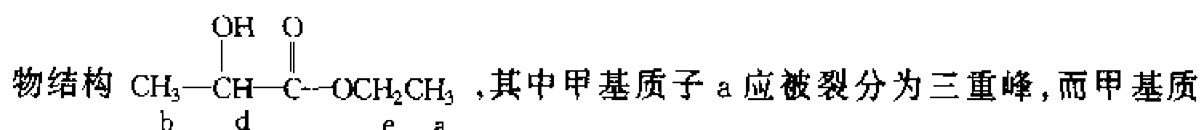


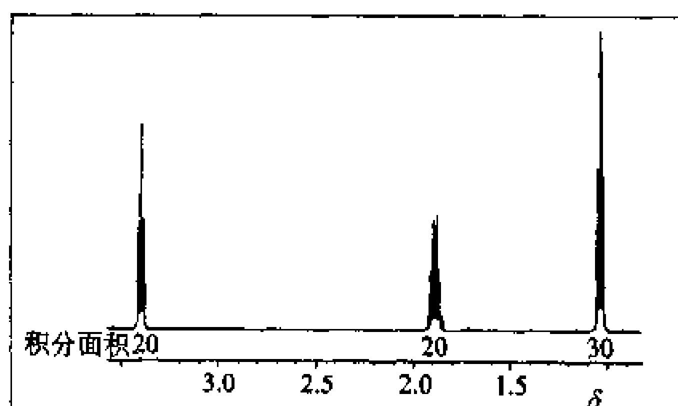
图 4.4.9 α－羟基丙酸乙酯^{1}H NMR 谱图

各峰的归属呢？首先看到 $\delta=1.3$ 处有对应于六个质子的强度不同的三重峰(我们注意到此峰的形状不同于被亚甲基裂分的甲基三重峰)，根据下面的化合物结构

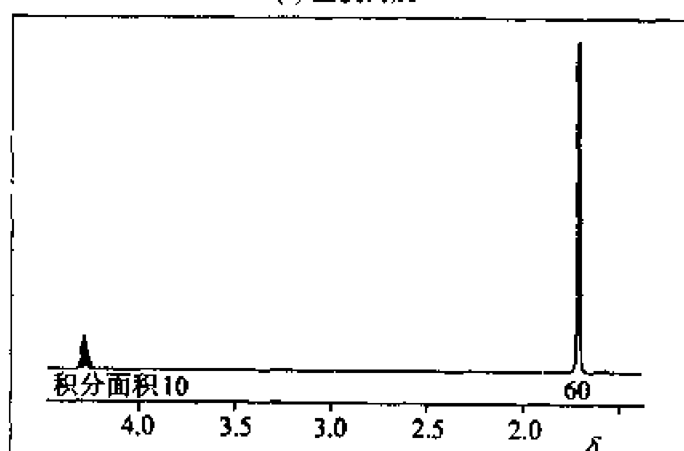


，其中甲基质子 a 应被裂分为三重峰，而甲基质子 b 应被裂分为二重峰，由于它们的化学位移相近，发生了峰的部分重叠，形成上述积分比为 6 的多重峰。而 d 质子应被甲基质子 b 分裂为四重峰，亚甲基质子 e 应被甲基质子 a 分裂为四重峰，d 和 e 质子均分别与吸电子基团氧相连，因此它们的化学位移相近，重叠后呈现四重峰，即对应于 $\delta=4.2$ 的吸收峰。显然 $\delta=3.3$ 积分面积为 10 的单峰对应于羟基质子的共振吸收。这个例子说明用 NMR 图谱推断结构时，不能只从峰的分裂去判定，而应以 δ 值、峰的分裂和峰面积比三者作为依据，并使它们与结构相符。这样才可得出正确结果。

例 3 图 4.4.10 是一溴丙烷两种异构体的 ^{1}H NMR 图谱，试给出它们的归属。



(a) 正溴丙烷



(b) 异溴丙烷

图 4.4.10 溴丙烷两种异构体的 ^{1}H NMR 谱图

一溴丙烷的两种异构体分别是 $CH_3CH_2CH_2Br$ 和 $CH_3CHBrCH_3$，图 4.4.10(a)中有三组峰：$\delta=1.02$ 处的三重峰、$\delta=1.89$ 处的多重峰和 $\delta=3.39$ 处的三重峰，质子个数分别为 3,2,2。正溴丙烷共有三种不同的质子，它们的峰形应和(a)中相同，质子个数亦是 3,2,2。所以(a)为 $CH_3CH_2CH_2Br$。而(b)只有两种不同的质子，质子个数分别为 6 和 1，峰形为二重峰和多重峰，和 $CH_3CHBrCH_3$ 相符。

例 4 有一化合物分子式为 C_8H_{10}，图 4.4.11 是它的 ^1H NMR 图谱，写出它的结构式。

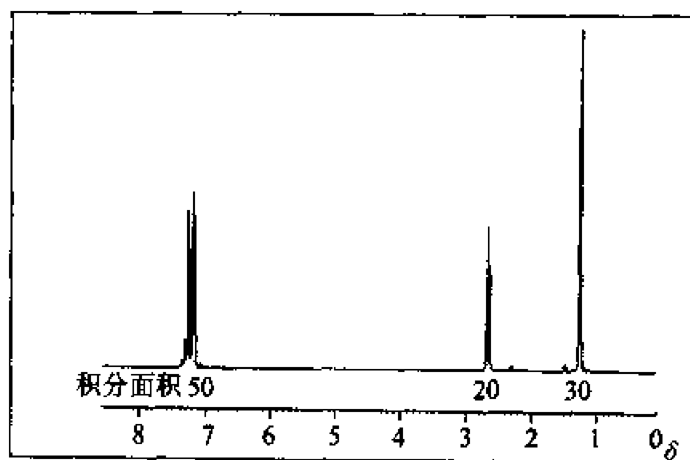
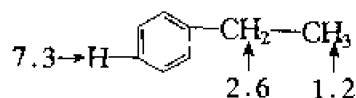


图 4.4.11 化合物 C_8H_{10} 的 ^1H NMR 谱图

根据分子式计算其不饱和度为 4，推测分子中可能含有苯环。根据积分线面积比求出各组峰相应氢核数，$\delta=7.3$ 附近，5 个 H；$\delta=2.6$，2 个 H；$\delta=1.2$，3 个 H。$\delta=7.3$ 的 5 个 H 对应苯环质子，即分子中含有 C_6H_5 片断，为单取代苯。$\delta=1.2$ 的三重峰，质子数为 3，对应于甲基质子的共振吸收，裂分为三重峰说明相连有亚甲基，即分子中有 $CH_2—C\mathbf{H_3}$ 片断。$\delta=2.6$ 的四重峰，质子数为 2，对应于亚甲基的共振吸收，裂分为四重峰说明相连有甲基，即分子中有 $C\mathbf{H_2}—CH_3$ 片断，另外此亚甲基质子的吸收偏向低场，表明邻近有吸电子取代基。因该分子为单取代苯，故此 CH_2CH_3 基团与苯环直接相连，该化合物为乙基苯。其化学位移与分子式的对应关系如下所示。



例 5 推测有如图 4.4.12 的 ^1H NMR 谱图，分子式为 $C_4H_{10}O$ 的化合物的结构。

根据分子式 $C_4H_{10}O$，计算不饱和度为 0，即分子中无不饱和键。分子中含

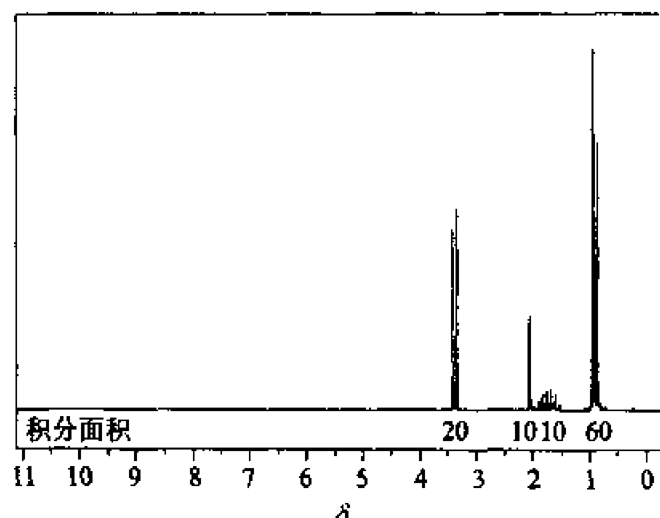
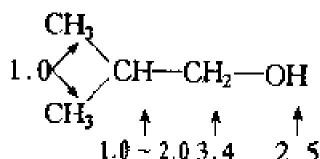


图 4.4.12 化合物 $C_4H_{10}O$ 的^1H NMR 谱图

有一个氧，推测化合物为醇或醚。图谱中有四组峰，积分面积比为 1:2:1:6。分子中共有 10 个氢，故四组峰对应的氢数目为 1,2,1,6。$\delta=1$ 的二重峰，质子数为 6，可能为两个等性的甲基，其相邻碳上应有一个和它们不等性的质子，即分子中有 $CH(CH_3)_2$ 片断。$\delta=3.4$ 的二重峰，质子数为 2，对应于 CH_2，其相邻碳上亦应有一个与它不等性的质子，同时由于该亚甲基的吸收偏向低场，表明其连有吸电子基团。整个分子中只有四个碳，故分子骨架结构应为 $CH_2—CH(CH_3)_2$。对照分子式 $C_4H_{10}O$，余下的 O 和 H 应为羟基，即分子的可能结构为



显然 $\delta=2.5$ 处的单峰对应于羟基的共振吸收，如加重水交换后做 ^1H NMR，则该峰消失，可进一步确证为 OH 峰；而 $\delta=1.0\sim2.0$ 的多重峰对应于 CH 的氢，其邻近有八个氢，故其信号被分裂为多重峰。

例 6 化合物的分子式为 C_3H_6O，其 ^1H NMR 谱和 IR 谱如图 4.4.13 和图 4.4.14 所示，推测该化合物的结构。

根据分子式 C_3H_6O，计算分子的不饱和度为 1，其有一个不饱和键，可能为 C═C，C═O。从 IR 图谱看，1750 cm^{-1} 处有强的吸收，说明有 C═O，由于在 2720 cm^{-1} 处没有吸收，故此化合物不是醛而是酮；再看^1H NMR，只有一个单峰，说明分子中有六个氢都是等同的，而且邻近碳上没有不等性的质子，由此推测化合物结构为 $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CH_3$。$^1H$ NMR 信号出现在 $\delta=2.05$，表明邻近有

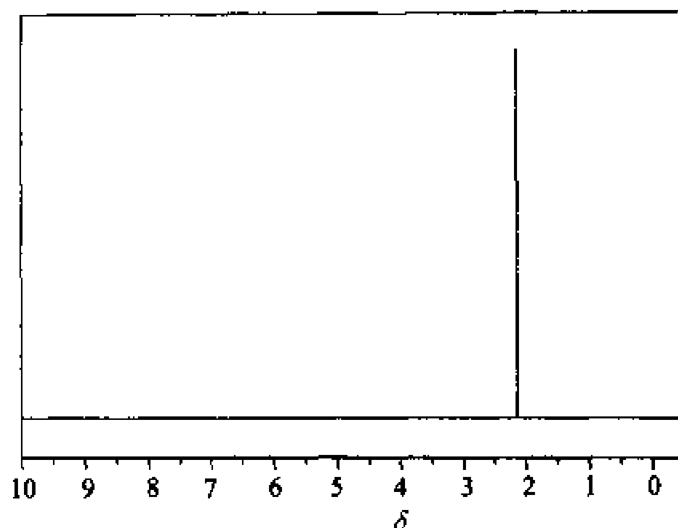


图 4.4.13 化合物 C_3H_6O 的 ^1H NMR 谱图

吸电子基团存在,与所推测的结构相符。

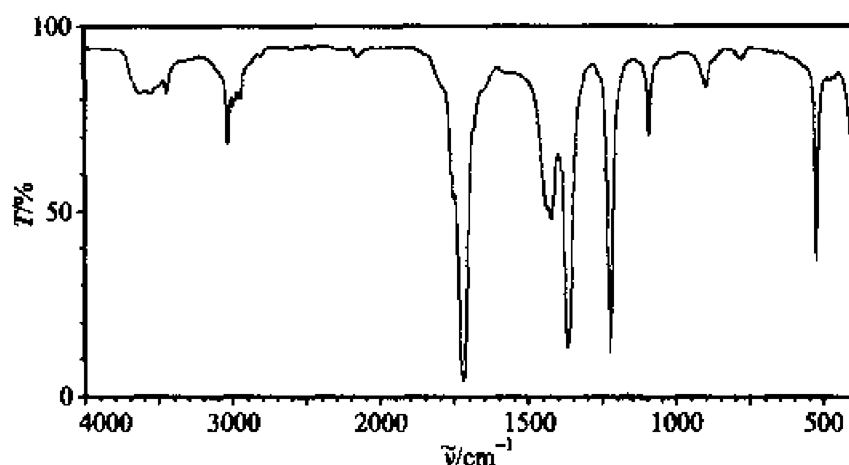


图 4.4.14 化合物 C_3H_6O 的 IR 谱图

§4.5 核磁共振碳谱

4.5.1 引言

自然界碳元素中丰度最大的同位素 ^{12}C(98.9%)的核磁矩 $\mu=0$,没有核磁共振现象。而 ^{13}C 有核磁矩,$I=1/2$,但天然丰度仅为 1.1%,又因为 ^{13}C 的磁旋比 γ 较质子小得多($\gamma_H \approx 4\gamma_C$)。因此在核磁共振中的灵敏度很低,仅是 ^1H 的 1/6700,这是碳谱的致命弱点,也是碳谱的发展比 ^1H 谱迟很多的原因。但随着计算机的问世及谱仪的不断改进,得到碳核磁共振谱也并不是件困难的事情。

碳是有机化合物的骨架元素，掌握了碳原子的信息，对确定有机物的结构是十分重要的。而且在有机物中，有些官能团不含氢，如—C═O，—C═C═C—，—N═C═O等，因此这些官能团的信息不能从^{1}H谱中得到，而只能从^{13}C谱中得到。因此^{13}C谱结合^{1}H谱就可以进行有机化合物的结构测定。另外^{13}C谱的化学位移范围大，分辨率高，一般^{13}C谱的化学位移的范围有250，是^{1}H谱的20～30倍。谱线之间分得很开，容易识别。而且由于^{13}C的自然丰度仅为1.1%，因此不必考虑^{13}C与^{13}C之间的耦合，只需考虑同^{1}H的耦合。

在碳谱中^{1}H和^{13}C的耦合作用中$^1J_{^1H-^{13}C}$是最重要的作用。它的耦合常数J一般在100～300 Hz范围。决定J值大小最重要的因素是C—H键中s电子的多少，一般s电子占的百分数大，J值就大。例如：

CH_4	(sp^3杂化	s=25%)	^1J=125 Hz
CH_2═CH_2	(sp^2杂化	s=33%)	^1J=157 Hz
C_6H_6	(sp^2杂化	s=33%)	^1J=159 Hz
HC≡CH	(sp杂化	s=50%)	^1J=249 Hz

s电子的百分数和J值有下面的近似计算式 $^1J = 5\times(s)\times100$ Hz。除了s电子成分外，取代基电负性对^1J也有影响，随取代基电负性的增加，^1J值亦随之增加。以甲烷为例，甲烷的$^1J_{C-H}$值为125 Hz，但CH_3Cl的值是150 Hz，而CH_2Cl_2的$^1J_{C-H}$值则达178 Hz。$^2J_{^1H-^{13}C}$的范围在－5～60 Hz，而$^3J_{^1H-^{13}C}$则在十几赫兹，它们和取代基及空间位置有关。在芳环中有关系$|^3J|>|^2J|$。

4.5.2 ^{13}C NMR化学位移

在^{13}C NMR谱中，化学位移仍以TMS为参考标准，$\delta_C=0$。另外在某些工作中也有以各种溶剂的溶剂峰作为参数标准。各种基团的^{13}C化学位移范围（以TMS为标准）见表4.5.1。

表4.5.1 ^{13}C化学位移

碳的类型	δ	碳的类型	δ
C—I	0～40	≡C—(炔)	65～85
C—Br	25～65	═C—(烯)	100～150
C—Cl	35～80	C═O	170～210
—CH_3	8～30	C—O	40～80
—CH_2	15～55	C_6H_6(苯)	110～160
—CH—	20～60	C—N	30～65

^{13}C NMR化学位移分布在一个非常宽的区域，一般为0～250，有时δ值会更大些。只要分子中的碳环境稍有不同，^{13}C就有不同的δ值。像^{1}H核一样，

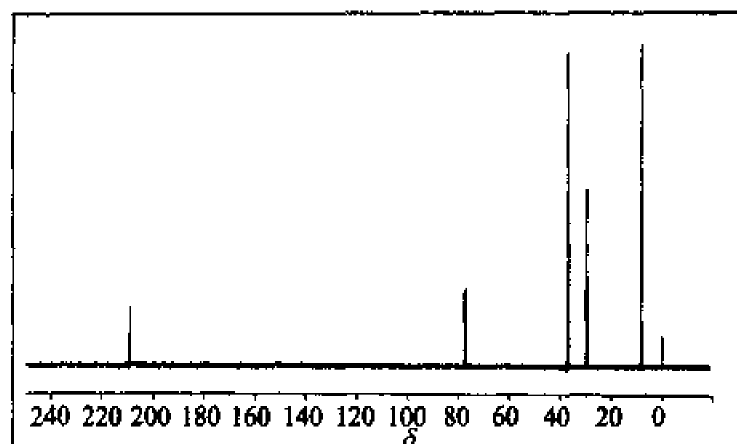


图 4.5.1 2-丁酮宽带去耦^{13}C NMR 谱图

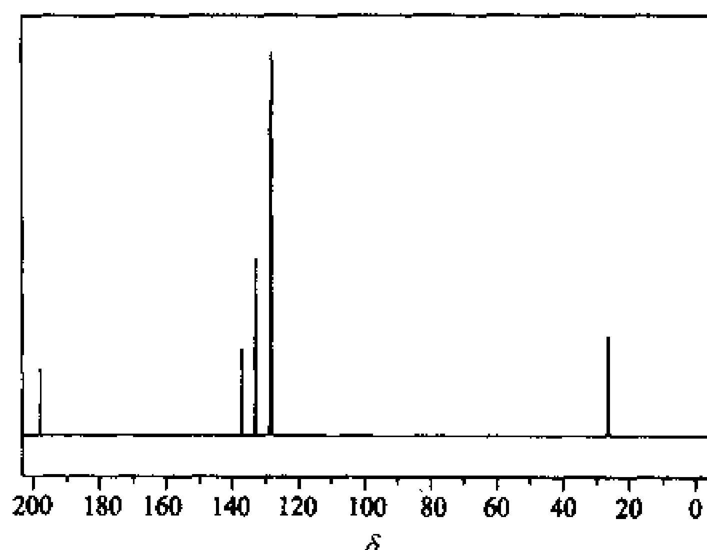


图 4.5.2 苯乙酮^{13}C NMR 谱图(BB 去耦)

多种因素可以影响^{13}C 的化学位移。如碳原子的杂化、取代基电负性、共轭效应、体积效应等。这些影响是复杂的,目前还不能像^{1}H NMR 谱一样完美地解释^{13}C 谱图。但它也存在一定的规律。sp^3 杂化的碳共振吸收在 $\delta=0\sim100$ 范围内,sp^2 杂化的碳在 $\delta=100\sim210$ 范围内,特别是羰基碳在低场发生共振,$\delta=170\sim210$ 范围内,在^{13}C 谱上极易识别。如图 4.5.1 中 $\delta\approx208$ 的共振峰即为 2-丁酮羰基峰。表 4.5.1 列出了一些不同类型碳的化学位移值,这些数据对解析^{13}C 图谱可以提供帮助。如对照表 4.5.1 解析苯乙酮的^{13}C 谱图(图 4.5.2)。图中 $\delta=196$ 处的共振峰肯定是羰基峰,$\delta=27$ 的共振峰是在饱和碳的共振吸收范围内,应为苯乙酮甲基碳共振吸收峰,另三个峰在 $\delta=110\sim160$ 范围属于芳环碳的共振吸收峰。苯环具有 6 个碳,但该化合物中有两对对称碳,因此苯环碳应出现四个峰。但图 4.5.2 中只有三个,说明有两个峰重叠。用其他方法测知 $\delta=128$ 为两个邻位碳和两个间位碳的重叠峰。另两个峰分别为取代位和对位

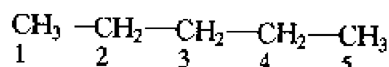
碳共振吸收峰。在^{13}C NMR谱中，不一定解析每一个峰，而是把峰的个数和分子的对称性相联系，并根据某些特征共振峰的信息导出可能结构。

一般取代基对^{13}C的δ值影响很大，可根据经验推测一些化合物不同碳的δ值。如烷烃中甲烷^{13}C化学位移为$\delta=2.1$，当一个氢被甲基取代（乙烷），此时^{13}C化学位移$\delta=5.9$。甲烷中两个氢被两个甲基取代，即丙烷($CH_3CH_2CH_3$)，此时这个亚甲基碳的化学位移为$\delta=16.1$。

这种取代基的影响称作α效应。当烷基某碳的β位或γ位具有取代基时，该碳的化学位移也受影响，分别叫β和γ效应。根据实际观察，总结出烷烃^{13}C化学位移计算经验式为：

$$\delta_i = -2.6 + 9.1\ n\alpha + 9.4\ n\beta - 2.5\ n\gamma \qquad (4.5.1)$$

式中δ_i为i碳原子的化学位移，$n\alpha$，$n\beta$和$n\gamma$分别为i碳原子α，β和γ位所连碳原子的个数。利用式(4.5.1)可推测开链烷烃的^{13}C化学位移。如正戊烷C^1和C^5，C^2和C^4是对称的，因此应有三个共振峰，它们的δ值可通过计算得到。



$$\delta_1(C^1\text{和}C^5) = -2.6 + 9.1(1) + 9.4(1) - 2.5(1) = 13.4\ (\text{实测}\ 13.7)$$

$$\delta_2(C^2\text{和}C^4) = -2.6 + 9.1(2) + 9.4(1) - 2.5(1) = 22.5\ (\text{实测}\ 22.6)$$

$$\delta_3(C^3) = -2.6 + 9.1(2) + 9.4(2) = 34.4\ (\text{实测}\ 34.5)$$

其他^{13}C化学位移计算方法可参考有关^{13}C NMR书籍。

4.5.3 ^{13}C谱中的耦合问题

常见的碳谱是采用全去耦方法（又称为宽带去耦，质子去耦，BB去耦）得到的碳谱，每一种化学等价的碳原子只有一条谱线，由于有NOE作用使得谱线增强，信号更易得到，但由于各碳原子T_1值不同，NOE作用不同，因此在宽带去耦谱中，峰高不能定量反应碳原子的数量，每条谱线只能反应碳原子种类的个数（即有几种不同种类的碳原子）。图4.5.1是用宽带去耦法获得的2－丁酮的^{13}C NMR图谱，与^1H NMR图谱相同，一般采用TMS为参照物。图中$\delta=0$为TMS甲基碳共振吸收峰，其他四个峰为2－丁酮四个碳的共振吸收峰。该法测得的图谱可以帮助确定化合物中碳的种数，但不能像^1H NMR图谱一样用峰的强度衡量各种碳的个数。图中四个峰各代表一个碳，而它们却有不同的高度。

除了宽带去耦还有两种去耦方式，即不完全去耦（偏共振去耦）和选择性去耦。不完全去耦是在进行^1H去耦时，将去耦频率放在偏离^1H共振中心频率几百到几千赫兹处，这样在谱中出现几十赫兹以下的J_{C-H}，而长距离耦合则消失了，从而避免谱峰交叉现象，便于识谱。利用不完全去耦技术可以在保留NOE

使信号增强的同时，仍然看到 CH_3 四重峰，CH_2 三重峰和 CH 二重峰，不与 ^1H 直接键合的季碳等单峰。通过比较宽带去耦和不完全去耦的碳谱可以得出各组峰的峰形，从而可以判断分辨出各种 CH 基团。如乙苯质子去耦 ^{13}C NMR 图谱中呈现六个峰(图 4.5.3)，而偏共振去耦 ^{13}C NMR 图谱中呈现十几个峰，其中 C^1 与三个氢相连，分裂成四重峰；C^2 与两个氢相连，分裂成三重峰；苯环上有一个氢的碳，则分裂成两重峰(图 4.5.4)。峰的分裂数与直接相连的氢有关，一般也遵守 $n+1$ 规律。如 2－丁酮 C^1 和 C^4 均连有三个氢，所以都分裂为四重峰；C^3 连有两个氢，分裂为三重峰(图 4.5.5)。

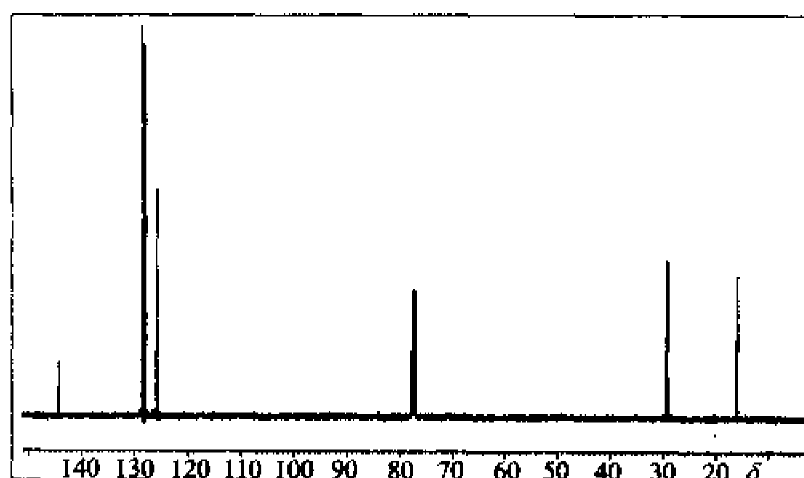


图 4.5.3 乙苯质子去耦 ^{13}C NMR 谱图

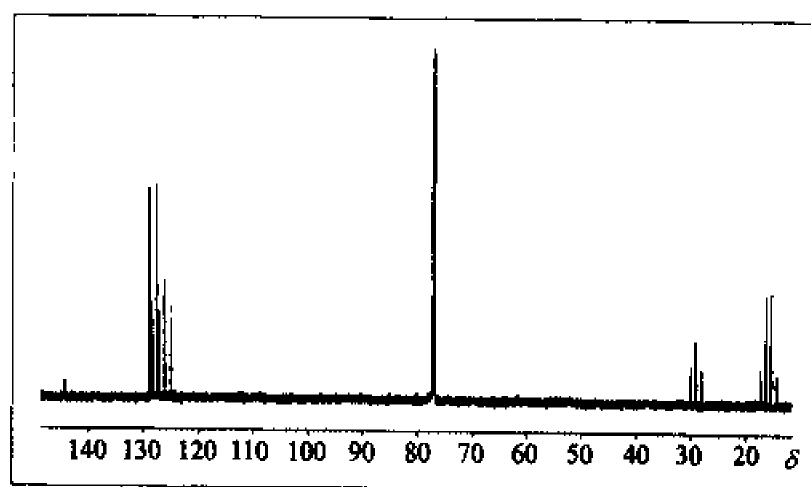


图 4.5.4 乙苯的偏共振去耦 ^{13}C NMR 谱图

选择性去耦是选择某特定的质子作为去耦对象，用去耦频率照射该特定的质子，使被照射的质子对 ^{13}C 的耦合去掉，^{13}C 成为单峰，以确定信号归属。例如要确定糠醛

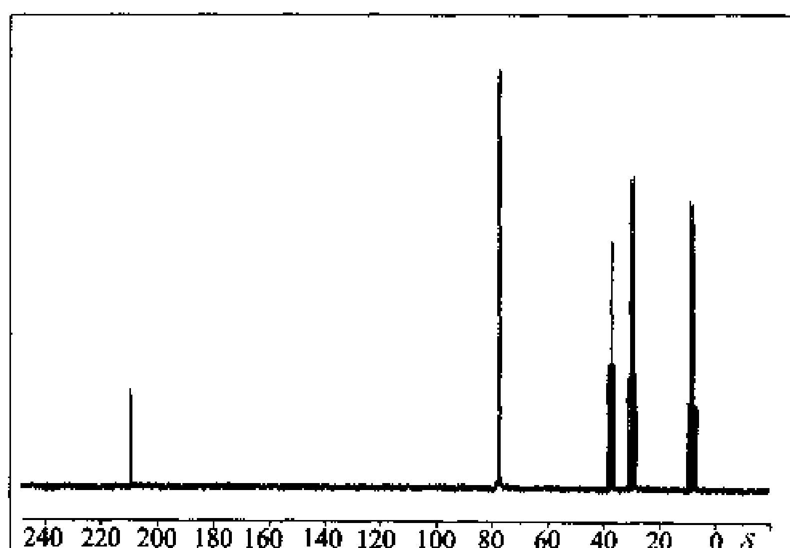
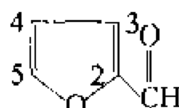


图 4.5.5　2－丁酮偏共振去耦^{13}C NMR 谱图



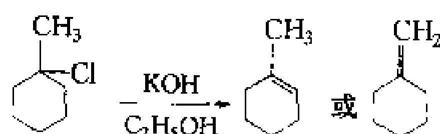
中 3 位碳和 4 位碳的归属，则可分别照射 3 位及 4 位质子，则 3 位碳及 4 位碳的二重峰将分别成为单峰，于是就可确定信号归属。

除了以上介绍的几种去耦外，还有许多技术也很有用，如 APT（Attached Proton Test，与碳结合质子的测定）和 DEPT（Distortionless Enhanced by Polarization Transfer，无畸变极化转移增强技术），这两个实验方法都可以方便地给出 CH_3，CH_2，CH，C 不同碳的信息，归属 CH_n 以帮助解谱。

4.5.4　^{13}C 核磁共振谱的应用

^{13}C NMR 是测定分子结构的重要工具之一，通过它不但可以了解分子中碳的种类数，而且可以得到碳在分子中所处环境的信息。下面举例说明它的某些应用。

1－甲基－1－氯环己烷用 KOH/C_2H_5OH 处理生成烯烃，可能为 1－甲基环己烯也可能为亚甲基环己烷。



如果对反应产物作质子去耦^{13}C NMR 谱图，就可判定它的消去方向。1－甲基环己烯有 5 个 sp^3 杂化的碳，在 $\delta = 10 \sim 50$ 范围内应有五个峰；2 个 sp^2 杂化的碳，$\delta = 100 \sim 150$ 应呈现两个峰。而亚甲基环己烷是对称分子，虽然也有 5

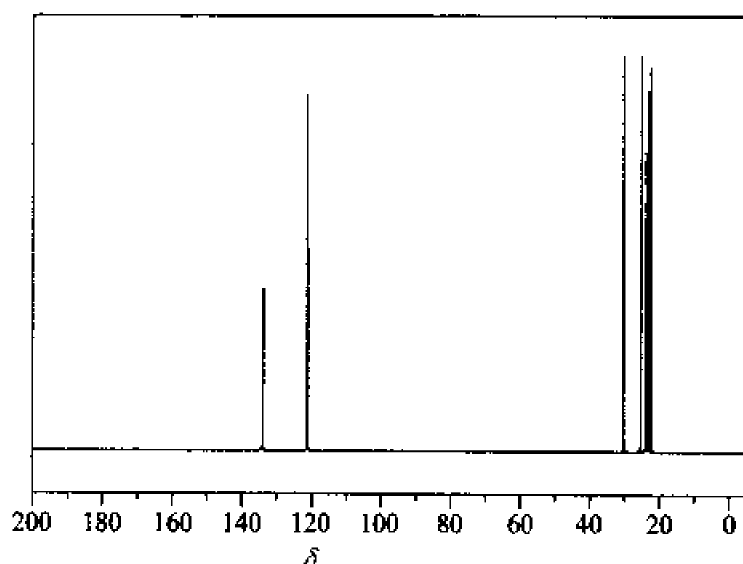


图 4.5.6 1-甲基环己烯质子去耦^{13}C NMR 谱图

个 sp^3 杂化碳，但因对称性，在 $\delta=10\sim50$ 范围内只出现 3 个峰。以上产物的质子去耦^{13}C NMR 谱图与 1-甲基环己烯相符(见图 4.5.6)。

另一个有意思的实例是利用^{13}C NMR 谱鉴别 1,3,5-三甲基环己烷异构体。全顺式 1,3,5-三甲基环己烷和 1 顺-3 反-5 反三甲基环己烷很难用^{1}H NMR谱或其他方法加以区别。采用^{13}C NMR 谱却很容易做到。全顺式异构体有非常好的对称性，尽管分子中有 9 个碳，但在 $\delta=10\sim50$ 范围内只可能出现三个峰(图 4.5.7)。而 1 顺-3 反-5 反三甲基环己烷在此范围内可出现 6 个共振峰(图 4.5.8)。这样从它们的质子去耦^{13}C NMR 谱图就可方便地加以区分。

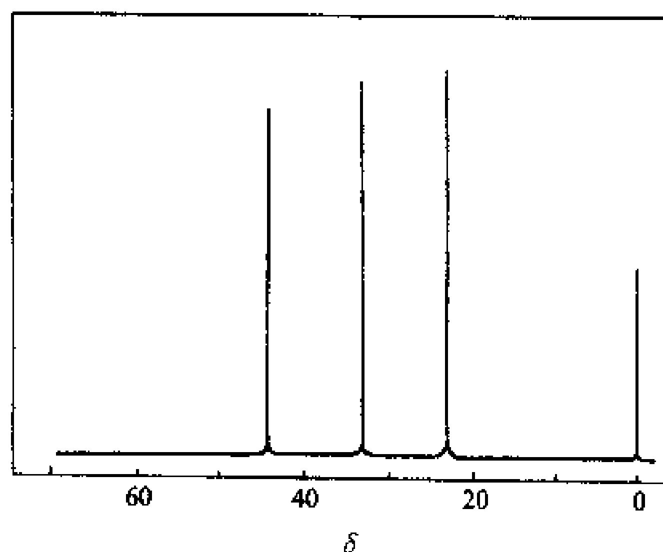
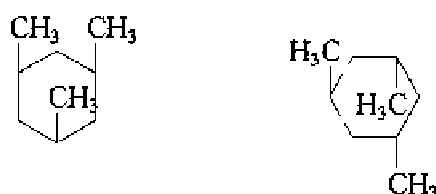


图 4.5.7 全顺式 1,3,5-三甲基环己烷质子去耦^{13}C NMR 谱图



全顺式 1,3,5-三甲基环己烷　1顺-3反-5反三甲基环己烷

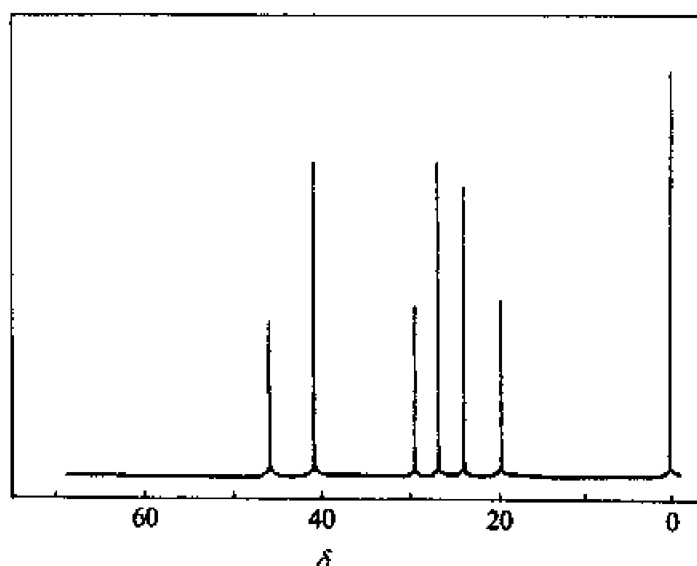


图 4.5.8　1顺-3反-5反三甲基环己烷质子去耦^{13}C NMR谱图

§4.6　其他核磁共振技术

4.6.1　固体高分辨核磁共振

固体样品的核磁共振谱线线宽要比液体样品宽得多。这是由于固体中的核受到各种"静"的各向异性作用,而在液体中,则由于分子的快速运动把这些各向异性作用平均掉了。为了得到固体样品的高分辨 NMR 谱,就必须有许多特殊的实验技术。

一般说来要得到固体高分辨 NMR 谱,首先必须用魔角旋转(Magic Angle Spinning 简称 MAS)去掉化学位移各向异性引起的增宽(魔角是 54.7°),目前转速可高达 35 kHz。对于稀核必须使用交叉极化(Cross Polarization 简称 CP)技术来解决灵敏度。另外还可使用高功率去耦技术(去耦功率可高达 1000 W),去掉异核的偶极相互作用。实际上 CP 技术与异核高功率去耦技术可以同时完成。因此,目前获得固体高分辨谱的常用方法是 CP-MAS 法。

图 4.6.1 是金刚烷的 CP-MAS 谱和静态谱。从图中可见,CP-MAS 法获得了类似于液体谱的固体高分辨谱。

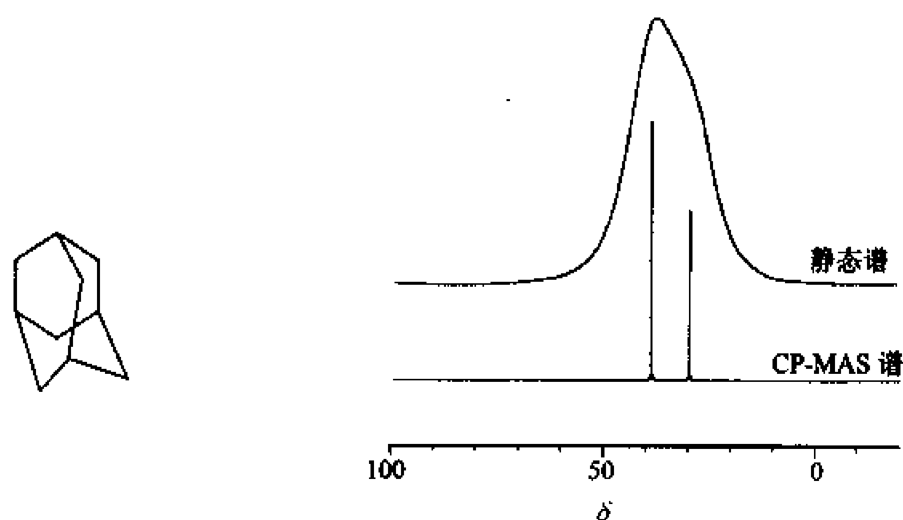


图 4.6.1 金刚烷的结构图示及它的 CP－MAS 和静态谱

4.6.2 二维核磁共振

1. 二维核磁共振谱原理

二维核磁共振谱(2D－NMR)可以看作是一维 NMR 的自然推广。它是由两个独立的时间变量,经两次傅里叶变换后得到两个独立的频率变量的谱图。在核磁中的二维必须是两个频率变量才能被称为二维 NMR,而像变化一些实验条件,如浓度、温度、pH 值等,人们仍能得到一系列谱线,虽然变化的参数可以说是"第二个变量",但这样的谱线簇仍是一维簇。

在 2D－NMR 实验中,需两个独立的时间变量,在时间轴上,按它们各自的物理意义可分割成四个区间,即

预备期⟶发展期⟶混合期⟶检测期

预备期:预备期通常是一个较长的时期,一般由较长的延迟时间和激发脉冲组成,较长的延迟时间是为了使体系回复到平衡状态,然后再给以激发脉冲,以产生所需要的单量子相干或多量子相干。

发展期(t_1):发展期紧接在预备期后,由子激发后,体系处于一个非平衡状态,随着 t_1 的变化,磁化强度运动处于不断变化中,即 t_1 控制磁化强度运动,并根据各种不同的化学环境的不同进动频率对它们的横向磁化矢量作出标识,以便在检测期检测信号,采样累加。

混合期(t_m):由一组固定长度的脉冲和延迟组成,建立信号检测的条件。混合期也有可能不存在,它不是必不可少的。

检测期(t_2):在此期间内用通常方式检测 FID 信号,它的初始相及幅度受到 t_1 函数的调制。

用固定时间增量 Δt_1 依次递增 t_1 进行一系列实验,反复累加,因 t_2 时间检

测的信号 $S(t_2)$的振幅或相位受到 t_1 的调制，则接收机接收的信号不仅与 t_2 有关，还与 t_1 有关。每改变一个 t_1，记录 $S(t_2)$，由此得到分别以时间变量 t_1，t_2 为行、列排列的数据阵，即在检测期内获得一组 FID 信号，组成二维时间域信号 $S(t_1, t_2)$。因 t_1，t_2 是两个独立的时间变量，可以分别对它进行傅里叶变换，一次对 t_2，一次对 t_1，两次傅里叶变换的结果，得到两个频率变量的函数 $S(\omega_1, \omega_2)$，如图 4.6.2 所示：

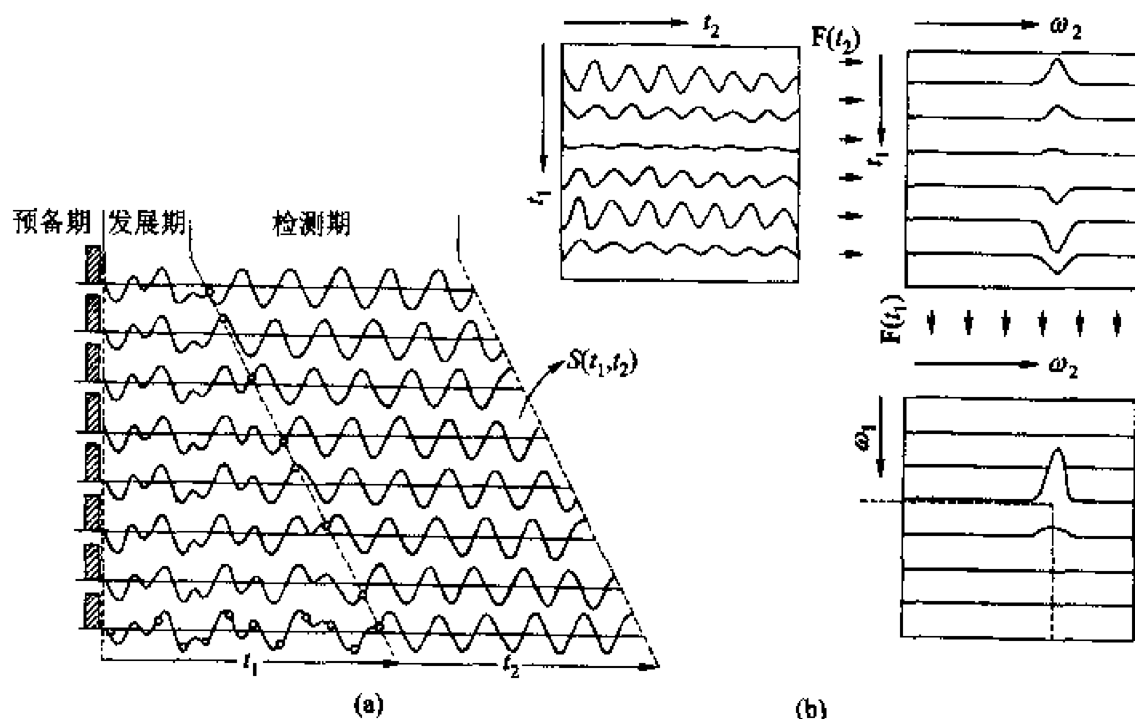


图 4.6.2 核磁共振二维谱例

(a) 获得二维时间域函数示意图； (b) 二次傅里叶变换示意图

2. 二维核磁共振谱分类

二维核磁共振谱可分为下面三大类：

(1) 二维分解谱，或称 J 谱、$\delta-J$ 谱。它把化学位移和自旋耦合作用分辨开来，J 谱包括异核 J 谱及同核 J 谱。

(2) 二维相关谱，或称化学位移相关谱，$\delta-\delta$ 谱。它表明共振信号的相关性。它亦可分为同核化学位移相关谱(COSY，相敏 COSY，LR COSY，COSY DEC，SECOSY，PS－DQF 等)，异核化学位移相关谱(C－H COSY，RELAY，Reverse 或 Inverse 等)，交叉弛豫和化学交换。

(3) 多量子谱，二维谱一般可用堆积图和等高图来表示。堆积图的优点是直观，有立体感，但缺点是难找出吸收峰的频率、大峰后面可能隐藏的较小峰，而且作图耗时较多。等高图类似于等高线地图，最中心的圆圈表示峰的位置，圆圈

的数目表示峰的强度。这种图的优点是易于找出峰的频率,作图快,研究 $\delta-\delta$, $\delta-J$ 之间的关系比较方便,但等高图可能把低强度的峰漏掉。一般位移相关谱全部采用等高线图,见图 4.6.3 和图 4.6.4。

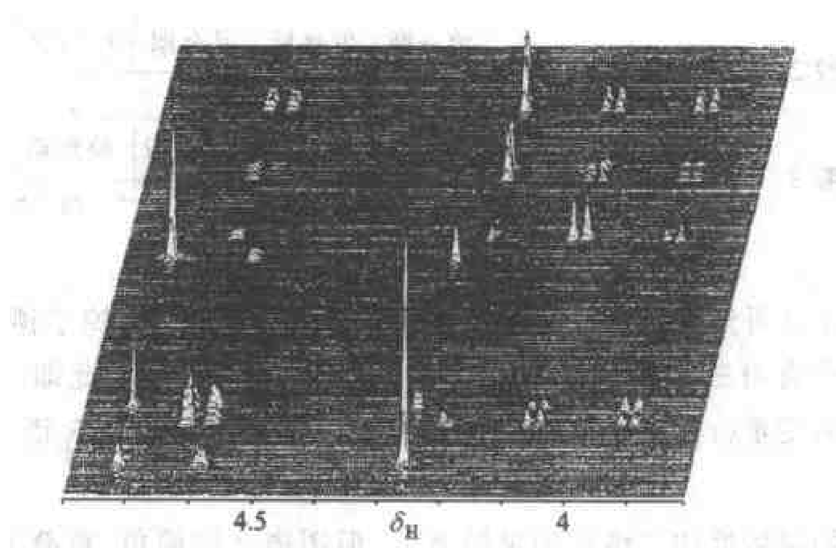


图 4.6.3 糖的一种衍生物的堆积图(溶剂 $CDCl_3$)

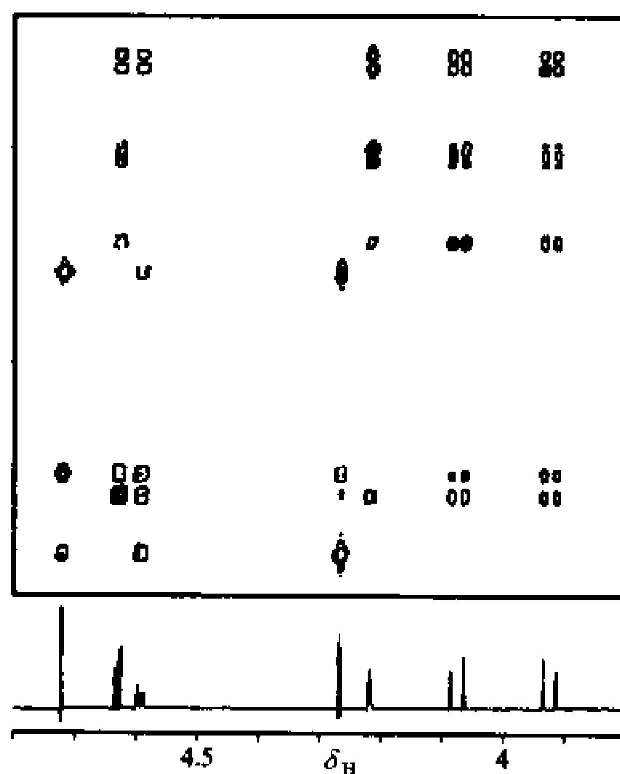


图 4.6.4 糖的一种衍生物的等高图(同堆积图的样品)

4.6.3 三维 NMR 谱

在二维 NMR 谱的基础上引入第三维频率,可极大地提高信号的分辨率,它

的脉冲序列如下所示。

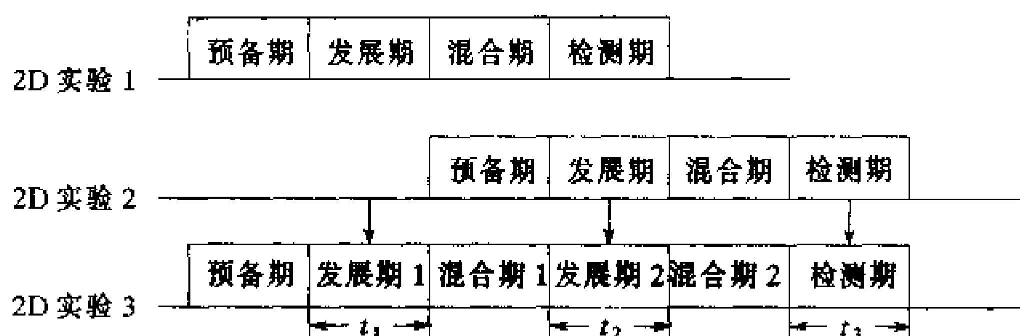


图 4.6.5 三维 NMR 谱原理示意图

由图 4.6.5 可知,2D 实验 1 去掉了检测期,2D 实验 2 去掉了预备期,这样,将会得到一个含有三个时间变量(t_1, t_2, t_3)的 NMR 实验,此即为 3D NMR。对这三个时间变量(t_1, t_2, t_3)进行傅里叶变换即得到 3D NMR 谱 $S(w_1, w_2, w_3)$。

三维谱的灵敏度比二维谱的灵敏度低,但图谱比较简单,重叠少,易实现自动推广的计算机化及程序解谱。

4.6.4 脉冲梯度场(PFG Pulsed Field Gradient)

这是近几年来发展起来的一种新的 NMR 技术,它是在一般的脉冲序列之中,在适当的时候加上一个合适的脉冲梯度场,得到一般脉冲序列不易得到的信息。PFG 的优点是:①可以省去相循环过程,压制或消除非 NMR 信号;消去正交检波及计算机引入的伪信号;避免相干传递引起的干扰;减少虚假影像以及在二维和多量子谱中选择某些特殊响应。不用相循环后,大大缩短了实验时间。②PFG 能压制水峰而对线形无要求,可以看到埋藏在水峰中的信号;而且减少了基线上的溶剂峰线宽,从而澄清了基线。

目前在国内的高分辨脉冲梯度场谱仪都是近几年购置的,数量不少。

4.6.5 核磁共振成像

核磁共振成像(MRI Magnetic Resonance Image)是通过对样品施加一梯度磁场 G,此时核磁共振方程为

$$\omega_0 = rB_0(1+G)(1-\sigma) \tag{4.6.1}$$

NMR 频率变为样品沿梯度场方向的位置的量度函数,通过 X, Y, Z 不同方向的梯度场及适当的 NMR 脉冲序列,即可得到各种不同的图像,如化学位移像,质子密度像,T_1 加权像,T_2 加权像等。

图 4.6.6 中可以清楚地看到肿瘤的大小和位置。

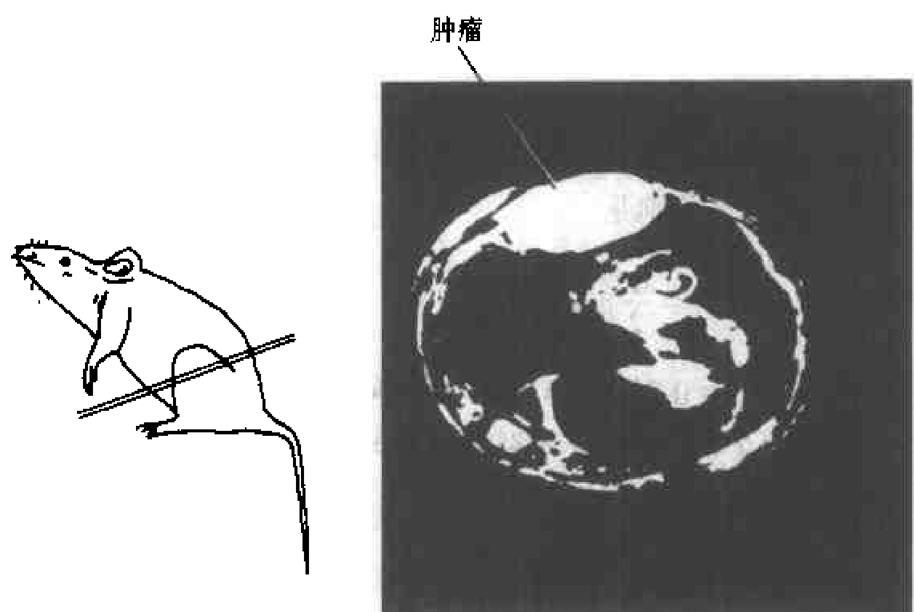


图 4.6.6 有肿瘤的老鼠的¹H 自旋回波成像及成像的截面位置

§ 4.7 电子顺磁共振谱

电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance 简称 EPR)或称电子自旋共振(Electron Spin Resonance 简称 ESR),是直接检测和研究含有未成对电子的顺磁性物质的现代分析方法。

自从 1945 年物理学家柴伏依斯基(Zavoisky)发现电子顺磁共振现象至今已有五十多年的历史。在半个多世纪中,EPR 理论、实验技术、仪器结构性能等方面都有了很大的发展,尤其是电子计算机技术和固体器件的使用,使 EPR 谱仪的灵敏度、分辨率均有了数量级的提高,从而进一步拓展了 EPR 的研究和应用范围。EPR 这一现代分析方法在物理学、化学、生物学、医学、生命科学、材料学、地矿学和年代学等领域内获得了越来越广泛的应用。

4.7.1 基本原理

1. 顺磁共振产生条件

当含有未成对电子的物质置于外磁场中时,由 4.1.2 节可知,电子的磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 与外磁场 $\boldsymbol{B}_0$的相互作用能为:

$$E = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}_0 = -\mu B_0\cos\theta = -\mu_z B_0 = m_S g_e \mu_B B_0 \qquad (4.7.1)$$

式中 θ 是 $\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{B}_0$ 间的夹角,μ_z 是 $\boldsymbol{\mu}$ 沿 $\boldsymbol{B}_0$ 方向的投影,m_S 是电子的磁量子数,

可取值为 $S, S-1, \cdots, -S$,共 $2S+1$ 个值。其相邻能级的能量差为

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \tag{4.7.2}$$

如果只有一个未成对电子,则沿磁场 $\boldsymbol{B}$ 方向的分量 m_S 只取 $\pm\frac{1}{2}$ 两个值。其两种可能状态的能量分别是

$$E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0; \quad E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \tag{4.7.3}$$

式(4.7.3)表明,当 $B_0 = 0$ 时,$E_\alpha = E_\beta = 0$,两种自旋的电子具有相同的能量。当 $B_0 \neq 0$ 时,分裂为两个能级,能级分裂的大小与 B 成正比[如图 4.7.1(a)所示],两能级间能量差为:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B_0 \tag{4.7.4}$$

由式(4.7.4)知,顺磁物质分子中未成对电子在直流磁场作用下产生能级分裂,如果在垂直于磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 的方向上施加频率为 ν 的电磁波,由于磁能级跃迁的选律是 $\Delta m_S = \pm 1$,所以当满足下面条件

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 \tag{4.7.5}$$

则处在上下两能级的电子发生受激跃迁,其净结果是有一部分低能级中的电子吸收电磁波能量跃迁到高能级中。这就是电子顺磁共振现象。式(4.7.5)称为 EPR 共振条件式,式中 h 是普朗克常量。受激跃迁产生的吸收信号经电子学系统处理可得到 EPR 吸收谱线,EPR 谱的谱线形状反映了共振吸收强度随磁场变化的关系。通常,现代 EPR 波谱仪记录的是吸收信号的一次微分线形,即一次微分谱线,如图 4.7.1(b)所示。

2. 线宽、线形

(1) 线宽　EPR 谱线的宽度(简称线宽)可用吸收谱线半高处的半宽来表示,但多数情况下是用一次微分谱的峰-峰极值间的宽度 ΔB_{pp} 表示,以磁场强度单位高斯(Gs)为单位。不同样品的谱线宽度可以有很大差别,有的只有 0.1Gs,有的宽到数百高斯。谱线宽度不仅与电子自旋和外加磁场间的相互作用有关,而且与电子自旋和样品内环境间的相互作用有关。因此研究线宽可以获得自旋环境的信息。

导致谱线增宽的基本原因有两个方面:寿命增宽(lifetime broadening)和久期增宽(secular broadening)。寿命增宽是由于电子不是静止地固定在某一能级上,而是不停地跃迁在两个能级之间,这是一个动态平衡过程,因此电子停留在某一自旋能级上的寿命只能是个有限值。导致电子不停地跃迁的原因是由于顺磁粒子和"晶格"(即它所处的周围环境)之间存在着能量的耦合,即称为"自旋-

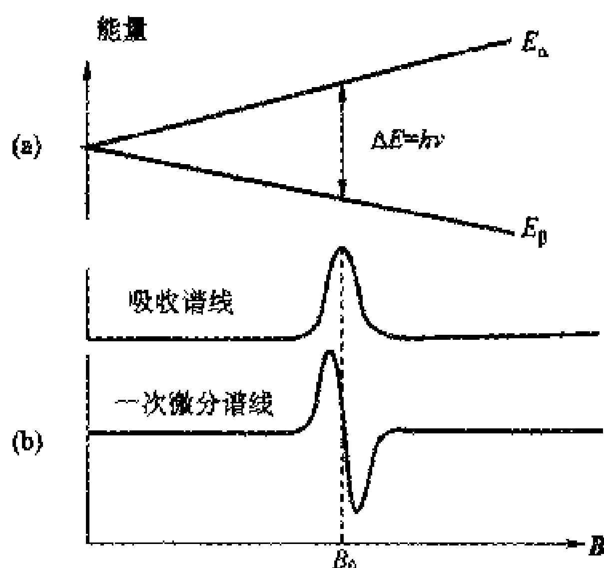


图 4.7.1 电子自旋能级的分裂及 EPR 谱图

晶格相互作用"。这种作用愈强，Δt 愈短，根据不确定性关系，ΔB 愈宽。要减弱自旋－晶格相互作用，必须尽量减弱顺磁粒子和晶格热振动之间的耦合。这就是有些 EPR 实验需要在低温下(4.2 K)进行的原因。久期增宽是由顺磁粒子周围变化的局部磁场所引起的，这是样品中有许多小磁体(未成对电子、磁性核)，它们之间存在着相互作用。如果增加这些顺磁性粒子间的距离，这种自旋－自旋相互作用就可减弱。通常，用逆磁性材料(如溶剂)稀释样品的方法，可减弱这类增宽效应，使 EPR 谱线变窄。实际上，上述两种增宽原因是引起谱线增宽的一个总效应，即自旋－自旋相互作用和自旋－晶格相互作用的两方面综合的结果，使谱线有一定的宽度。

(2) 线形　在实验中得到的 EPR 谱线形状是多种多样的，从理论分析其线形可分为洛伦兹(Lorentz)线形和高斯(Gauss)线形两类。如图 4.7.2 所示：

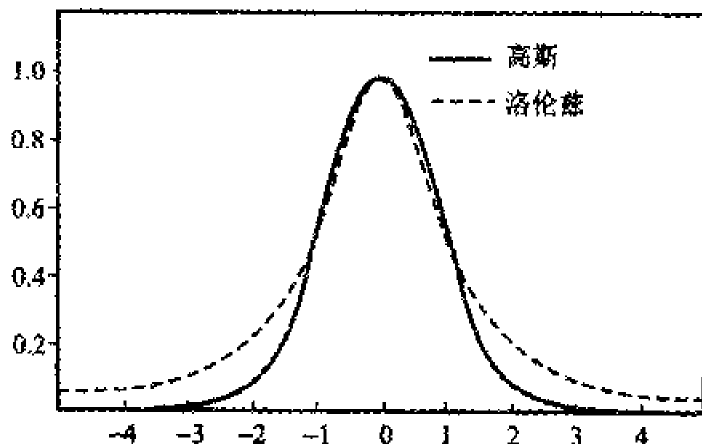


图 4.7.2 洛伦兹与高斯吸收线形的比较

两者主要的区别是洛伦兹线形比高斯线形有较长拖尾现象。洛伦兹线形通常意味着所有自由基共振于同一磁场(均匀加宽)。高斯线形是体系中各顺磁粒子共振于稍有不同磁场的结果。稀溶液顺磁体系的线形是洛伦兹线形,而许多洛伦兹线形谱线的叠加结果就趋于高斯线形。实际情况往往是处于中间状态。两类线形的解析形式如下:

$$\text{洛伦兹线形} \quad Y=\frac{a}{1+bX^2} \tag{4.7.6}$$

$$\text{高斯线形} \quad Y=a\mathrm{e}^{-bX^2} \tag{4.7.7}$$

3. g 因子

式(4.7.5)的 EPR 共振条件 $h\nu=g_e\mu_B B_0/h$ 仅仅适合自由电子。对于实际体系的分子中的分子磁矩除了电子磁矩外还要考虑到轨道磁矩的贡献。实际上各种顺磁物质的 g 因子并不都等于自由电子的 g_e,利用式(4.7.5),当波谱仪采用扫场法时,固定微波频率 ν,则成立

$$\nu=g\mu_B B/h \tag{4.7.8}$$

对于不等于 ge 的新定义的 g 因子,EPR 共振需要的实际磁场强度不是 B_0 而是 B,所以从分子实际发生共振吸收时的磁场强度 $B=B_0+B'$,可得到该分子的 g 因子。式(4.7.8)是更通用的电子自旋共振条件。其中 B' 是分子内部各种磁性粒子所产生的局部磁场,该局部磁场 B' 由分子结构确定。因此 g 因子在本质上反映了分子内局部磁场的特性,所以说它是能够提供分子结构信息的一个重要参数。

g 因子反映了分子内部的结构特征(即与自旋角动量、轨道角动量以及它们的相互作用的结果有关),例如镍化合物中 Ni^{2+} 信号的 g 因子值依赖于 Ni^{2+} 周围的配位场,$NiBr_2$ 是 2.27,$NiSO_4\cdot 7H_2O$ 是 2.20,$Ni(NH_3)_6Br_2$ 是 2.18,$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 是 2.25 等,因此 EPR 中的 g 因子与 NMR 中的化学位移 δ 在反映结构特征方面有其相似之处。表 4.7.1 列出了一些典型顺磁物质的 g 因子值。对于自由电子,它只具有自旋角动量而无轨道角动量,或者说它的轨道角动量已经完全猝灭了,所以其 g 因子的值 $g_e=2.0023$。对于大部分自由基而言,其 g 值都十分接近 g_e 值,因它们自旋的贡献占 99% 以上。但是大多数过渡金属离子及其化合物的 g 值就偏离 g_e 值。g 值偏离 g_e 的原因主要是其轨道角动量对电子磁矩的贡献不等于零。所以,g 因子是能够反映磁性分子中电子自旋和轨道运动之间相互作用,即自旋角动量和轨道角动量贡献大小的结构信息的重要参数。

表 4.7.1 一些顺磁化合物的 g 值

化合物	电子组态	g 值	说 明
自由电子		2.0023	
有机自由基		2.0022～2.010	
Fe^{3+} 在 ZnO 中	$3d^5$	2.0060	半充满 $g \approx g_e$
Ni^{2} 在 $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	$3d^8$	2.25	大于半充满 $g > g_e$
Fe^{2+} 在 MgO 中	$3d^6$	3.43	大于半充满 $g > g_e$
Ti^{3+} 在 CH_3OH	$3d^1$	1.9532	小于半充满 $g < g_e$
Co^{2+} 在 MgO 中	$3d^7$	4.278	大于半充满 $g > g_e$

当顺磁样品的原子处在固体晶体或大分子中时，其 g 因子具有各向异性的特性。实验表明，不少固体的谱线显著地依赖于晶体样品在磁场中间的取向。例如，固体受辐照后，在其中产生取向的自由基，单晶中的过渡金属离子，以及单晶中顺磁点缺陷等都呈现各向异性的性质。g 因子的各向异性通常用二级张量形式来描述。如果分子的主轴用 x, y, z 作标记，则各向异性 g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} 分别表示磁场中的分子沿 x、y、z 方向的 g 因子。

如果分子在八面体、四面体或立方体等高度对称的体系中，x, y, z 方向都是相同的，则 $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$，在这种体系中，g 因子是各向同性的，可用一个单值来表示。如果顺磁粒子在低粘滞性的溶液中，分子的快速翻滚使全部 g 因子的各向异性都被平均掉了，则 g 因子也表现为各向同性。这时 g 因子可以认为是对所有取向取平均的有效值，即

$$g_{av} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \tag{4.7.9}$$

如果分子含有一个 n 重对称轴，且 $n \geqslant 3$（即含三重或多重对称轴），这称为轴对称分子。在这种情况下，如果对称轴为 z，则 x 与 y 方向相同，即 $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$。通常用 $g_{/\!/}$ 代表平行于对称轴 z 的 g 因子（即 $g_{/\!/} = g_{zz}$）；用 $g_{\perp}$ 代表垂直于此轴的 g 因子（即 $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$）。对于不含三重或多重对称轴的分子，$g$ 因子的主值就都不同，即 $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$。

对随机取向的顺磁物质所观察到的波谱代表 B 的所有可能值的叠加。在杂乱无序的情况下，g 因子的各向异性使谱线比固有线宽大为增宽，可能只得到一条宽面无结构的谱线，结果 g 因子主值的一切信息都丢失了。但是，如果 g 因子主值差别非常显著，即使体系是无序的，也能得到部分信息，这一事实可用 $g_{/\!/} > g_{\perp}$ 的情况来说明，见图 4.7.3 的(a)和(b)。图 4.7.3 的(c)和(d)表示 $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ 时的谱线形状。

g 因子的测量可根据式(4.7.8)得 $g = h\nu/\mu_B B$，只要用微波频率计和高斯计分别测得频率（单位为 Hz）和磁场（单位为 Gs）数据，即可计算得 g 值。

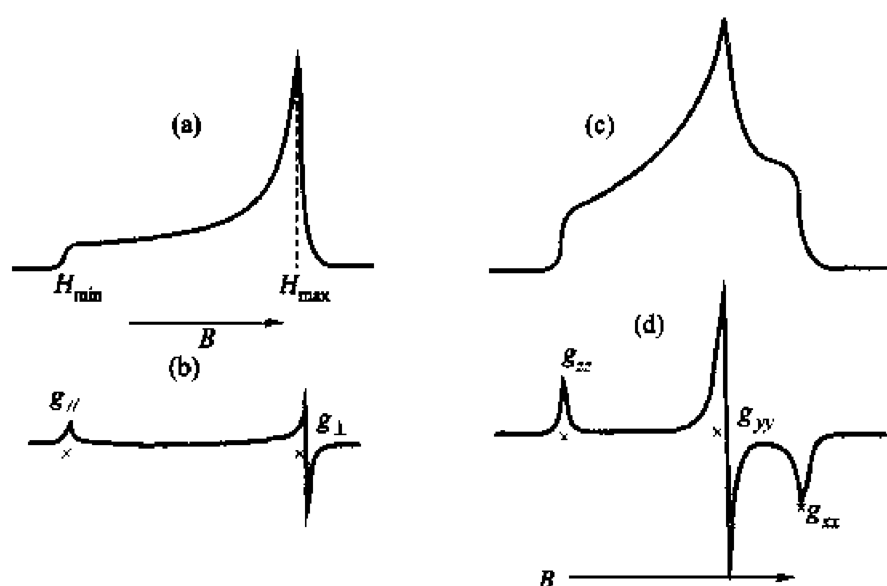


图 4.7.3 随机取向体系的 EPR 谱

("×"号标志出现各 g 值的位置)

(1) $g_{//} > g_{\perp}$:(a)吸收谱,(b)一次微分谱

(2) $g_{zz} \neq g_{yy} \neq g_{xx}$:(c)吸收谱,(d)一次微分谱

4. 超精细相互作用

顺磁物质分子中的未成对电子不仅与外磁场有相互作用,而且还与附近的磁性核有相互作用,这种未成对电子自旋与核自旋磁矩间的相互作用称为超精细耦合或超精细相互作用。由于超精细相互作用,使原先单一的 EPR 谱线分裂成多重谱线,这些谱线称为超精细谱线。通过分析谱线数目、谱线间隔及其相对强度,可以判断与电子相互作用的核的自旋种类、数量及相互作用的强弱,有助于确定自由基等顺磁物质的分子结构。

原子核的磁性是取决于原子的质量和原子序数的奇偶性。常用磁性核的自旋量子数列于表 4.2.1 中。

由于未成对电子受邻近的磁性核的作用,所以,在电子处除了感受到外磁场作用外,还受到了磁性核产生的局部磁场的作用。磁性核的核自旋量子数 I 是量子化的,即 m_I 有 $(2I+1)$ 个值,所以局部磁场的大小也有 $(2I+1)$ 个值,这就可能在 $(2I+1)$ 个外磁场处观察到共振,波谱就分裂成多条谱线。下面讨论几种简单的体系。

(1) 一个未成对电子与一个磁性核的相互作用

① 含有一个 $I=1/2$ 的体系:该体系中只有一个未成对电子和一个 $I=1/2$ 的核,电子自旋有两种状态,即 $m_S=\pm 1/2$,磁性核也有两种状态,即 $m_I=\pm 1/2$,所以体系有四个自旋状态。根据微扰理论,这些状态能量公式为

$$E(m_S,m_I)=m_S g\mu_B B+m_S m_I a' \tag{4.7.10}$$

其中 a'是各向同性的超精细耦合常数，单位为焦(J)。以上四个自旋状态能量分别是 $E_1\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)=-\frac{1}{2}g\mu_B B-\frac{1}{4}a'$；$E_2\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=-\frac{1}{2}g\mu_B B+\frac{1}{4}a'$；$E_3\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}g\mu_B B-\frac{1}{4}a'$；$E_4\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}g\mu_B B+\frac{1}{4}a'$；根据 EPR 的跃迁选律 $\Delta m_S=\pm 1$，$\Delta m_I=0$，四个能级间只有两个是允许跃迁的能量，见图 4.7.4，只能产生两条谱线，即

$$h\nu=\Delta E_{41}=g\mu_B B_1+\frac{1}{2}a'；\quad h\nu=\Delta E_{32}=g\mu_B B_2-\frac{1}{2}a'$$

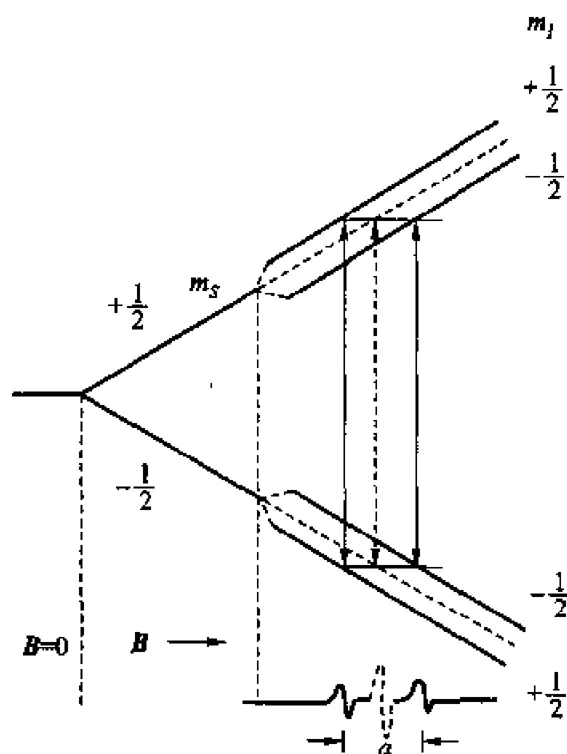


图 4.7.4 $S=1/2$ 和 $I=1/2$ 体系的能级

令 $B_0=\frac{h\nu}{g\mu_B}$，$a=\frac{a'}{g\mu_B}$，(a 也是各向同性的超精细耦合常数，其单位为 Gs)，于是得

$$B_1=\frac{h\nu}{g\mu_B}-\frac{1}{2}\frac{a'}{g\mu_B}=B_0-\frac{a}{2}；\quad B_2=\frac{h\nu}{g\mu_B}+\frac{1}{2}\frac{a'}{g\mu_B}=B_0+\frac{a}{2} \tag{4.7.11}$$

由式(4.7.11)看出，若 $a>0$，则 $\boldsymbol{B}_1$ 出现在低场，$\boldsymbol{B}_2$ 在高场；若 $a<0$，则情况相反。但是在实验中，不能判断哪条线是 $\boldsymbol{B}_1$，所以也无法确定 a 的符号，只能得到 a 的绝对值，即

$$|a| = |B_1 - B_2| \tag{4.7.12}$$

② 含一个 $I=1$ 的体系：氘原子（$^2_1$H）是 $S=1/2$ 和 $I=1$ 的一个体系，其 $m_S=1/2,-1/2$；$m_I=1,0,-1$，共有六个自旋状态，相应能量可从式(4.7.10)求出，即

$$E_1\left(-\frac{1}{2},1\right) = -\frac{1}{2}g\mu_B B - \frac{1}{2}a'; \quad E_2\left(-\frac{1}{2},0\right) = -\frac{1}{2}g\mu_B B;$$

$$E_3\left(-\frac{1}{2},-1\right) = -\frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{2}a'; \quad E_4\left(\frac{1}{2},-1\right) = \frac{1}{2}g\mu_B B - \frac{1}{2}a';$$

$$E_5\left(\frac{1}{2},0\right) = \frac{1}{2}g\mu_B B; \quad E_6\left(\frac{1}{2},1\right) = \frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{2}a'$$

根据 EPR 的跃迁选择规律，六个能级间只有三个是允许跃迁的能量，产生三条谱线，即

$$h\nu = \Delta E_{6,1} = g\mu_B B_1 + a' \qquad B_1 = B_0 - a$$

$$h\nu = \Delta E_{5,2} = g\mu_B B_2 \qquad B_2 = B_0$$

$$h\nu = \Delta E_{4,3} = g\mu_B B_3 - a' \qquad B_3 = B_0 + a$$

因为所有的能级无重合状态，即都是非简并的，所以这三条谱线是等强度的。如图 4.7.5 所示，根据实验谱可以定出 a 的绝对值，即

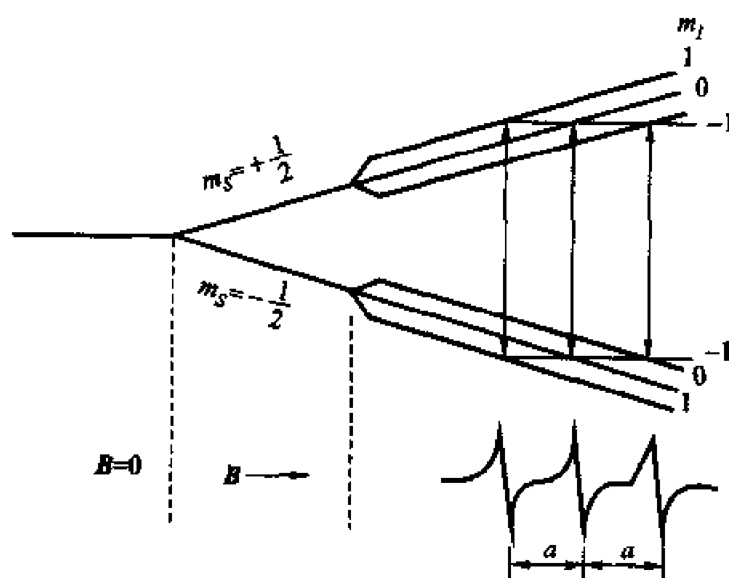


图 4.7.5 氘原子的能级（体系的 $S=1/2, I=1$）

$$|a| = |B_1 - B_2| = |B_2 - B_3| \tag{4.7.13}$$

总之，对于一个未成对电子与一个核自旋为 I 的核相互作用，可以产生 $2I+1$ 条等强度和等间距的超精细谱线，相邻两谱线间的距离 a 称为超精细耦合常数。

(2) 一个未成对电子与多个磁性核的相互作用　在许多情况下，由于自由基中未成对电子的轨道常常分布到多个原子核，因此必须考虑未成对电子与几个核同时有相互作用的超精细结构。

① 含有两个 $I=1/2$ 的等性核　$\cdot CH_2OH$自由基就是一例，其中未成对电子与 C 上的两个质子等性耦合，^{12}C 和^{16}O都无核磁矩(非磁性核)，而 OH 中质子的耦合较弱，在分辨率不高的仪器中无法观察到它的超精细结构，因此只要考虑与两个质子的相互作用。第一个质子与未成对电子相互作用的结果，使 $m_S=\pm 1/2$ 的两个能级进一步分裂成四个能级；同时，第二个质子与已分裂的四个能级再相互作用，再进一步一分为二，共分裂为八个能级。根据跃迁选律，只有四个允许跃迁的能量。由于等性的两个质子与未成对电子的作用强弱相等，因此产生的分裂大小也相等，故中间 $m_I=0$ 处有两个相等的能级重合在一起，强度是两侧的二倍，所以产生的三条谱线的强度比为 1:2:1。如图 4.7.6 所示。

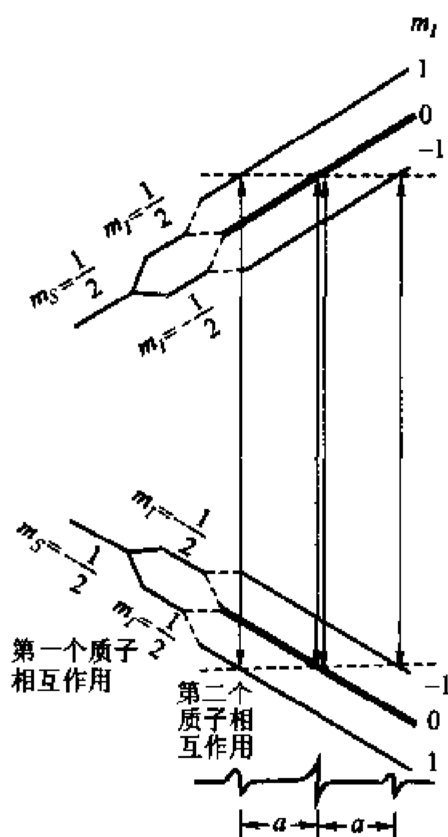


图 4.7.6　含两个等性质子的自由基的能级

$\cdot CH_3$ 自由基含有三个 $I=1/2$ 的等性质子，它的 EPR 谱是 1:3:3:1 的四条谱线，产生超精细谱线的分析方法与上述类似。

若有 n 个 $I=1/2$ 的等性核与未成对电子相互作用，则产生 $n+1$ 条等间距的谱线，其强度正比于 $(1+x)^n$ 的二项式展开系数。

② 含两个 $I=1$ 的等性核　若两个氮核与一个未成对电子有等同的作用，由于^{14}N 核的 $I=1$，$m_I=1,0,-1$。当第一个氮核与未成对电子 $m_S=+1/2$ 作用分裂成三个能级，在此基础上，第二个氮核进一步发生分裂，由于作用的强弱与第一个氮核相同，所以有部分能级发生重合，最后产生五个能级；两个氮核和 $m_S=-1/2$ 的作用与 $m_S=+1/2$ 的情况类似，根据跃迁选律，最终产生五条谱线，它们的强度比为 1:2:3:2:1。

由上述分析可知，一个未成对电子与 n 个等性核相互作用，结果能产生 $2nI+1$ 条谱线，超精细谱线以中心线为最强，并以等间距 a 向两侧对称分布。

③ 含有多组不同的核：当未成对电子与多种核作用，如果其中有 n_1 个核自旋为 I_1，n_2 个核自旋为 I_2，… n_k 个核自旋为 I_k，则能产生最多的谱线数为 $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\cdots(2n_kI_k+1)$。

5．谱线强度

EPR 谱线的强度是用微波吸收谱线下所包的面积表示，但现代 EPR 谱仪往往记录的是它的一次微分谱线，对此要用两次积分法求出谱线的面积。

如果两个样品谱线的线形和线宽相同，则可用一次微分谱线的峰－峰幅度代表谱线的相对强度。如果谱线的线形相同，而线宽不同。则其相对强度 I 与谱线峰－峰幅度 Y 和线宽 ΔB_{pp} 的关系如下：

$$I \propto Y(\Delta B_{pp})^2 \tag{4.7.14}$$

样品中含未成对电子的量是用自旋浓度表示，即单位质量或单位体积中未成对电子的数目（自旋数），如自旋数/克，自旋数/毫升。

通常，样品中的自旋数是用比较法测量，即用已知自旋数的标准样品与未知样品进行比较测量，然后根据两个样品的谱线面积比例关系求出未知样品的自旋数。

4.7.2 仪器和方法

1．电子顺磁共振波谱仪

电子顺磁共振波谱仪主要有微波系统、磁铁系统、信号处理系统以及显示和记录等部件组成。仪器的主要结构框图如图 4.7.7 所示。

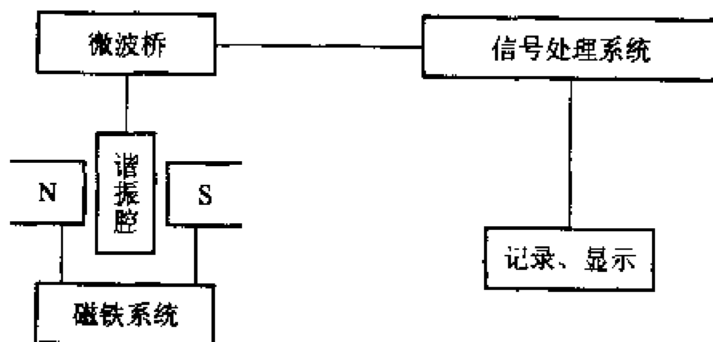


图 4.7.7 EPR 波谱仪的主要结构框图

(1) 微波系统　根据共振条件式 $h\nu = g\mu_B B$ 可知，任意一个频率电磁波，都有一个对应的共振磁场 $\boldsymbol{B}$。但实际上，只有采用较高频率的电磁波，才能获得较

高的灵敏度。通常,商品波谱仪采用的电磁波频率都在微波范围内。所谓微波是指波长为 1 mm ~ 1 m 的电磁波。一般,EPR 波谱仪是采用扫场式来实现顺磁共振的,即固定微波频率,改变磁场强度来满足共振条件的。

微波系统主要是由微波桥和谐振腔等构成。

微波桥是由产生、控制和检测微波辐射的器件组成。通常用速调管或耿氏(Gunn)二极管震荡器作为产生微波的微波源。微波桥内有波导、隔离器、衰减器、环型器、晶体检波器、参考臂等微波器件,以及自动频率控制(AFC)单元。微波桥的一臂与谐振腔连接。

谐振腔是电子顺磁共振波谱仪的核心部件。样品置于谐振腔的中心,谐振腔能使微波能量集中于腔内的样品处,使样品在外磁场作用下产生共振吸收。品质因数 Q 值是谐振腔的一个重要参数,它反映了谐振腔集聚微波功率的本领。谐振腔通常有矩形腔和圆形腔两种类型。一般,典型的矩形腔的 Q 值为 10 000 左右,圆柱形腔的 Q 值可达 20 000。谐振腔的 Q 值越高,谱仪的灵敏度也越高。

(2) 磁铁系统　目前,在 EPR 商品仪中,较多的是用电磁铁作为磁场源。但当需要较高的磁场时,如在 25 kGs 以上,通常采用超导磁体作磁场源。表 4.7.2 列出了若干微波波段的波谱仪的波谱频率、波长以及相应的共振磁场。EPR 波谱仪中最常用的是 X 波段,但现代波谱仪也有配备多种波段的微波系统,可供切换使用。

表 4.7.2　各波段波谱仪的对应磁场强度

波　段	L	S	X	K	Q	E	W
大约频率/GHz	1.1	3	9	24	35	70	94
大约波长/mm	300	90	30	12	8	4	3
大约磁强(对 $g=2$, kGs)	0.3	1.1	3.3	8.5	12.5	25	33.5

(3) 信号处理系统　信号处理系统主要由调制、放大、相敏检波等电子学单元组成。其功能主要是把弱的直流 EPR 吸收信号调制成高频交流信号,经高频放大,相敏检波后得到原吸收线形的一次微分信号,即 EPR 谱。现代波谱仪都配有微型计算机的数据系统,能把 EPR 信号进行储存、显示、打印或绘图,以及波谱分析等数据处理。

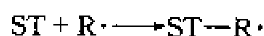
2. 实验方法

(1) 稳定性顺磁物质的直接检测　电子顺磁共振是直接研究和检测顺磁性物质的最直接和有效的方法。由于顺磁性物质含有未成对电子,所以大多数都呈现相当活泼的化学性质。但因其结构的不同,其活泼性也很不一样。以自由基为例,有的自由基分子中存在共轭体系、电子离域和未成对电子分散到更多的原

子上的情况,增加了未成对电子的电子云分散性,这就提高了自由基的稳定性。有的自由基中存在空间位阻,或存在螯合作用等因素,这也提高了自由基的稳定性。像二苯基苦基肼基(Diphenyl Picryl hydrazyl ,DPPH)、三苯甲基自由基,以及目前经常使用的大多数氮氧自由基都是相当稳定的顺磁性物质。有的能稳定数天或数月,有的甚至能稳定数年。对于性质稳定的顺磁性物质,不管其是固体、液体还是气体,都可以直接进行检测。电子顺磁共振分析方法的特点是制样简单,通常不用对样品进行特别处理,直接取样即可;它的检测方便、快捷;其灵敏度很高,如在测量稳定的顺磁性标准样品 DPPH 时,检测下限达 10^{-14} mol。

(2) 自旋捕获方法 大多数顺磁性物质的特点是其具有活泼的化学性质,以致化学反应性强,寿命短,在化学反应体系中,难以达到一定的浓度。虽然 EPR 的灵敏度很高,但也很难检测如此低浓度的活性物质。例如,羟基自由基·OH的寿命大约是微秒级的,因此,难以用通常的直接测量方法进行检测。自旋捕获(spin trapping)方法是专门用于研究高活性、短寿命自由基的一种技术。它已广泛用于有机化学、电化学、高分子化学、生物学和医学等反应过程中低浓度、短寿命自由基的检测和结构研究。

自旋捕获方法是利用一种逆磁性的不饱和化合物 ST(称自旋捕获剂)和反应中的活性自由基 R·起反应,生或另一种较为稳定的自由基产物 ST—R·(称自旋加合物):



$$ST + R\cdot \longrightarrow ST—R\cdot$$

用 EPR 方法可检测这种自旋加合物,并根据其波谱特性来研究自由基的结构和性质。

常用的自旋捕获剂有 MNP (2 - methyl - 2 - nitrosopropane)、ND (nitrosodurene)、TNB (tri - tert - butylnitroso benzene)、PBN (phenyl - tert - butyl nitrone)、DMPO (5,5 - dimethylprroline - 1 - oxide) 和 4 - POBN[α - (4 - pyridyl - 1 - oxide) - N - tert - butylnitrone]等。

在使用自旋捕获技术时,除了要考虑反应体系的性质和反应中产生活性物质的特性外,更要考虑捕获剂的稳定性,捕获活性自由基的种类和能力,以及产生加合物的稳定性,加合物能提供结构信息的能力等因素。例如,MND 和 ND 都是较稳定的捕获试剂,它们都适用于捕获碳中心自由基。ND 的捕获速率常数大,在捕获短寿命的自由基时,容易达到检测浓度,而且它对可见光和紫外线均不敏感,其加合物的性质也较稳定。MNP 的特点是其加合物的 EPR 谱对活性自由基 R·极为敏感,容易呈现来自 R·的超精细结构,有利于鉴别 R·的种类和结构。又如,DMPO 是一种氮酮类化合物,它对氧中心自由基具有快的捕获速率,能与短寿命的羟基自由基或超氧阴离子自由基反应:



$$DMPO + \cdot OH \longrightarrow DMPO—OH; \quad DMPO + \cdot O_2^- \longrightarrow DMPO—OOH$$

生成的 DMPO—OH 和 DMPO—OOH 自旋加合物能呈现特征性的 EPR 谱图(见图 4.7.8)。

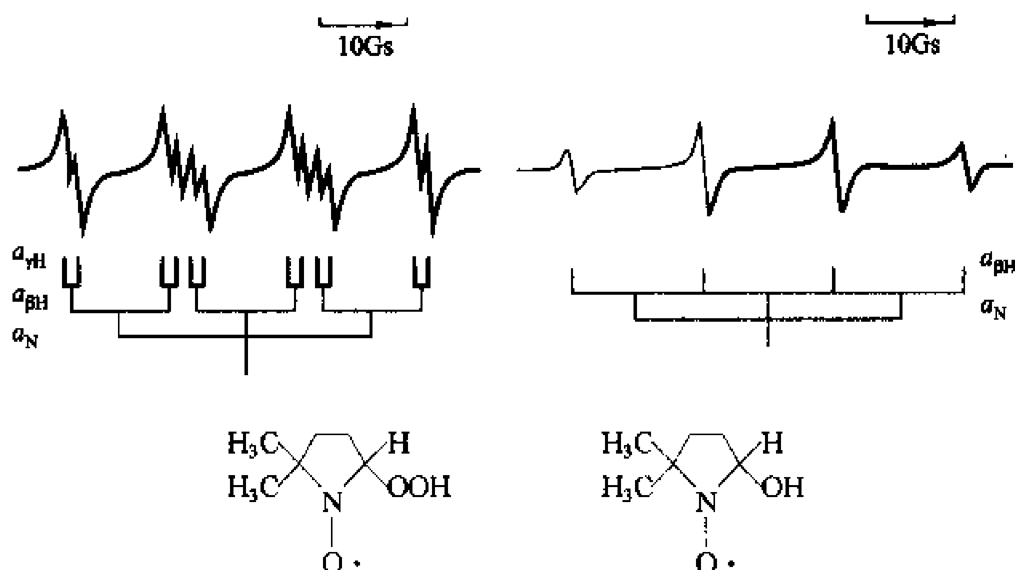


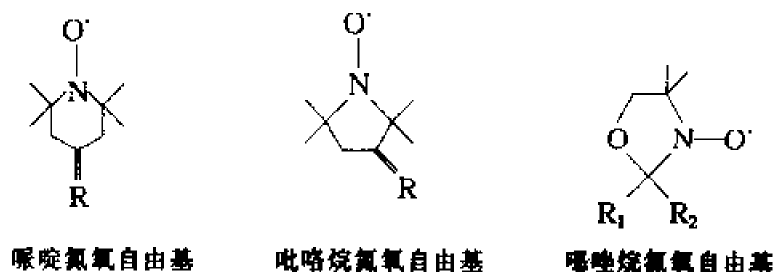
图 4.7.8 DMPO—OH 和 DMPO—OOH 的 EPR 谱图

DMPO—OH 的 EPR 谱是由四条谱线组成,其强度比为 1:2:2:1,$a_N = a_H$ = 14.9Gs。DMPO—OOH 的谱是由四组 12 条谱线组成,a_N = 14.3 Gs、$a_{\beta H}$ = 11.7 Gs、$a_{\gamma H}$ = 1.25 Gs。这两个自旋捕获反应常被用于判断反应体系中是否存在羟基自由基或超氧阴离子自由基的特征性反应。

(3) 自旋标记法和自旋探针法　自旋标记(spin label)法和自旋探针(spin probe)法的共同特点是把一种稳定的顺磁性基团引入逆磁性的被研究体系,利用顺磁性物质的 EPR 信号及其变化来研究逆磁性物质的物理和化学性质。

自旋标记法是用化学反应的方法把顺磁性分子通过共价结合的方式引入被研究的逆磁性分子的特定部位,例如,为了研究聚合物的动态过程及其分子结构,可以用共聚或修饰的方法把自旋标记化合物引入高分子聚合物。如果把自旋标记化合物引入生物体系,则可研究生物膜、蛋白、酶、核酸的结构、性质及其变化情况。

目前,用得最多的自旋标记化合物是氮氧自由基,常用的氮氧自由基主要有以下几种类型:



哌啶氮氧自由基　　吡咯烷氮氧自由基　　噁唑烷氮氧自由基

上述结构式中的 R 基可以根据不同的实验要求来选择烷基、芳基或其他基团。

自旋探针法与自旋标记法的惟一区别是探针分子以非价键结合方式引人被研究体系。显然，自旋探针法制备样品的技术比较简单、方便。例如，在高分子聚合物中引人氮氧自由基的探针分子时，只要将选择的探针分子用溶解、熔融或蒸气渗人等方法，均匀地分布于聚合物内即可，但要注意控制探针分子在体系中的浓度，一般应低于 10^{-3} mol/L。常用的自旋探针，除氮氧自由基外，有时也用 Cu^{2+}、Mn^{2+} 等金属离子，或者用能产生特征性 EPR 谱的某些逆磁性化合物。

自旋标记和自旋探针的方法能把一些逆磁性的物质也作为 EPR 研究的对象，从而为 EPR 波谱技术应用开拓了新的天地，扩展了 EPR 的研究范围。

4.7.3 研究对象和应用举例

1. 研究对象

EPR 的研究对象主要是自由基和顺磁性金属离子(大多数过渡金属离子和稀土离子)及其化合物，具体地说可分为以下几类：

(1) 自由基　自由基指的是在分子中含有一个未成对电子的物质，如(a)二苯基苦苯肼基(DPPH)，(b)三苯甲基。

(2) 双基(biradical)或多基(polyradical)　在一个分子中含有两个或两个以上未成对电子的化合物，但它们的未成对电子相距较远，相互作用较弱。

(3) 三重态分子(triplet molecule)　这种化合物的分子轨道中含有两个未成对电子，但与双基不同的是，两个未成对电子相距很近，彼此之间有很强的相互作用，如氧分子。

(4) 过渡金属离子和稀土离子　这类分于在原子轨道中出现未成对电子，如常见的过渡金属离子有 $Ti^{3+}(3d^1)$，$V^{3+}(3d^7)$等。

(5) 固体中的晶格缺陷，一个或多个电子或空穴陷落在缺陷中或其附近，形成一个有单电子的物质，如面心、体心等。

(6) 具有奇数电子的原子和含有单电子的分子等。

2. 应用举例

电子顺磁共振技术可以鉴定样品中是否有顺磁性物质的存在，并对未成对电子以及分子结构进行研究；同时，在考察化学反应机理和反应动力学等方面也有极重要的价值。下面列举几个应用实例。

(1) 有机自由基的研究　用紫外线辐照含 H_2O_2 的甲醇溶液，测得三组 6 条谱线的 EPR 谱，如图 4.7.9 所示。现对该反应的分析和 EPR 谱线归属如下：

首先，紫外光辐照使 H_2O_2 光解，产生·OH 自由基，然后，·OH 和 CH_3OH 反应产生·CH_2OH 自由基，即

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot OH$$

$$CH_3OH + \cdot OH \longrightarrow \cdot CH_2OH + H_2O$$

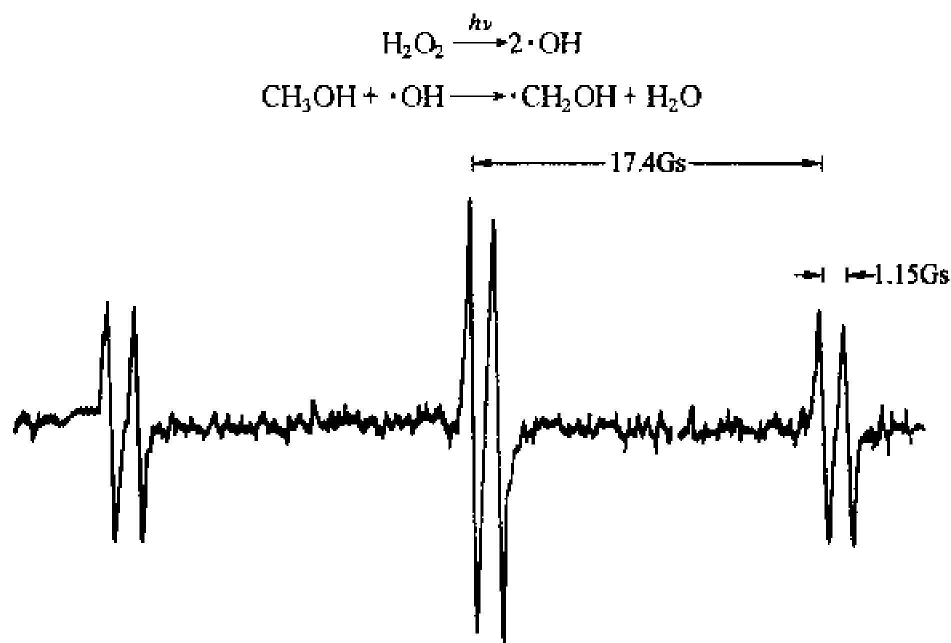


图 4.7.9 $\cdot CH_2OH$ 自由基的 EPR 谱图

在$\cdot CH_2OH$ 自由基中的未成对电子受到两种类型的质子作用，一种是 CH_2 中的两个等性质子，根据超精细谱线产生的原理，它应有 1∶2∶1 的分裂，另一种是 OH 中的一个质子，它应有 1∶1 的超精细分裂。另外，由$\cdot CH_2OH$ 自由基的分子结构可知，两个等性质子与未成对电子的距离较近，它们之间的相互作用应比较强，由此产生的超精细分裂常数 a 值应较大；同理，OH 中一个质子产生 a 值应较小。因此，根据 EPR 谱线的强度、数目和谱线间的距离，以及实验的测量，得到 $a_{\alpha H} = 17.4$ Gs，$a_{\beta H} = 1.15$ Gs。

(2) 催化剂的研究　在催化中，EPR 主要用于催化剂表面性质和催化反应机理等方面的研究。如果把 H－ZSM1 分子筛加热到 1073 K，然后再分别吸附二萘嵌苯、蒽和萘等芳烃，则都能生成相应的正离子自由基。如用苯进行吸附实验，虽然苯具有较高的电离势，但当苯蒸气在 H－ZSM1 上吸附时，仍可获得分辨很好的 7 条 EPR 谱线，其强度比约为 1∶6∶15∶20∶15∶6∶1，如图 4.7.10 所示。这是苯正离子自由基的顺磁共振谱，说明苯与电子受体中心发生了电子转移反应。这是酸性特征的反应，表明催化剂表面存在酸中心的结构。



图 4.7.10 H－ZSM1 吸附苯形成的 EPR 谱图

(3) 电化学方面　在电化学反应过程中，对于短寿命的中间产物，

一般用现场 EPR－自旋捕获技术。杂多酸及其盐类的催化氧化反应就可用现场电解池进行研究。将六钨酸四丁基铵 $(NBu_4)_2W_6O_{19}$、异丙醇和捕获试剂苯亚甲基叔丁基氮氧化物（PBN）的乙腈溶液经除氧后加入电解池，直接放在谱振腔内进行恒电位电解。电解反应的产物随时间变化，其 EPR 信号见图 4.7.11。

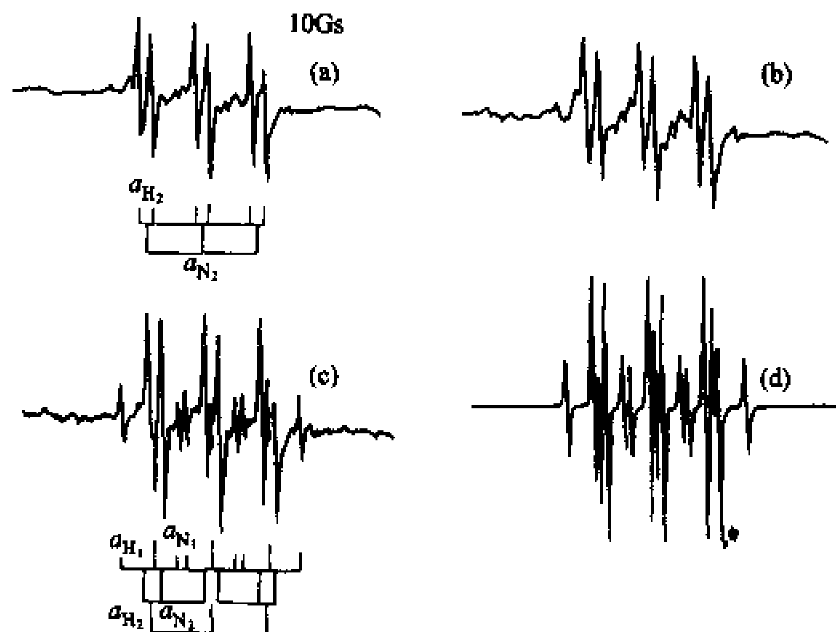
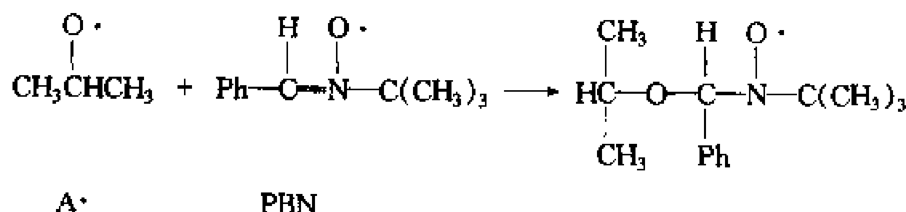


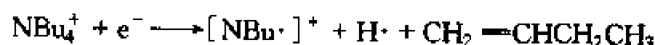
图 4.7.11 $(NBu_4)_2W_6O_{19}$ + 异丙醇 + PBN 的乙腈溶液经不同时间电解产生的 EPR 谱图
(a) 90 min；(b) 150 min；(c) 180 min；(d) 模拟谱

其中图(a)表明电解反应前期，异丙醇氧化过程中产生的中间产物 A·，该自由基被 PBN 捕获：



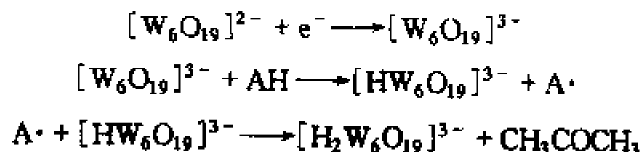
A· PBN

在 180 min 时，阳离子 NBu_4^+ 的电解反应产生了 H·：



$$NBu_4^+ + e^- \longrightarrow [NBu\cdot]^+ + H\cdot + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

PBN 捕获 H·，产生 1:2:1 的三重峰。图(c)是两种自旋加合物的叠加谱。图(d)是计算机模拟谱，与实验谱(c)完全吻合。电解后的溶液呈蓝绿色，表明钨(V)的存在。红外光谱证实产物中有丙酮存在。因此，提出催化氧化反应的历程如下：



$$[W_6O_{19}]^{2-} + e^- \longrightarrow [W_6O_{19}]^{3-}$$
$$[W_6O_{19}]^{3-} + AH \longrightarrow [HW_6O_{19}]^{3-} + A\cdot$$
$$A\cdot + [HW_6O_{19}]^{3-} \longrightarrow [H_2W_6O_{19}]^{3-} + CH_3COCH_3$$

(4) 高分子材料方面　用自旋捕获法可研究高分子聚合反应及高聚物的降解、交联和老化等机理。近年来,聚乙烯厚样品快速交联的理论和应用研究已取得了突破性进展。用二苯甲酮 (BP) 作光引发剂,在紫外光辐照下引发低密度聚乙烯 (LDPE) 发生交联反应,选用能耐受紫外光辐照作用而不产生 EPR 信号的 2,3,5,6－四甲基亚硝基苯 (ND) 为自旋捕获试剂,在 100～413 K 范围内观察光引发 LDPE 产生交联自由基中间体。图 4.7.12 是 413 K 的 ND 自旋加合物的 EPR 谱。波谱分析认为,在紫外光和引发剂作用下,聚乙烯链的氢被夺取后产生了仲碳自由基 (Ⅰ) 和叔碳自由基(Ⅱ),自由基 (Ⅰ) 和 (Ⅱ) 被 ND 捕获:

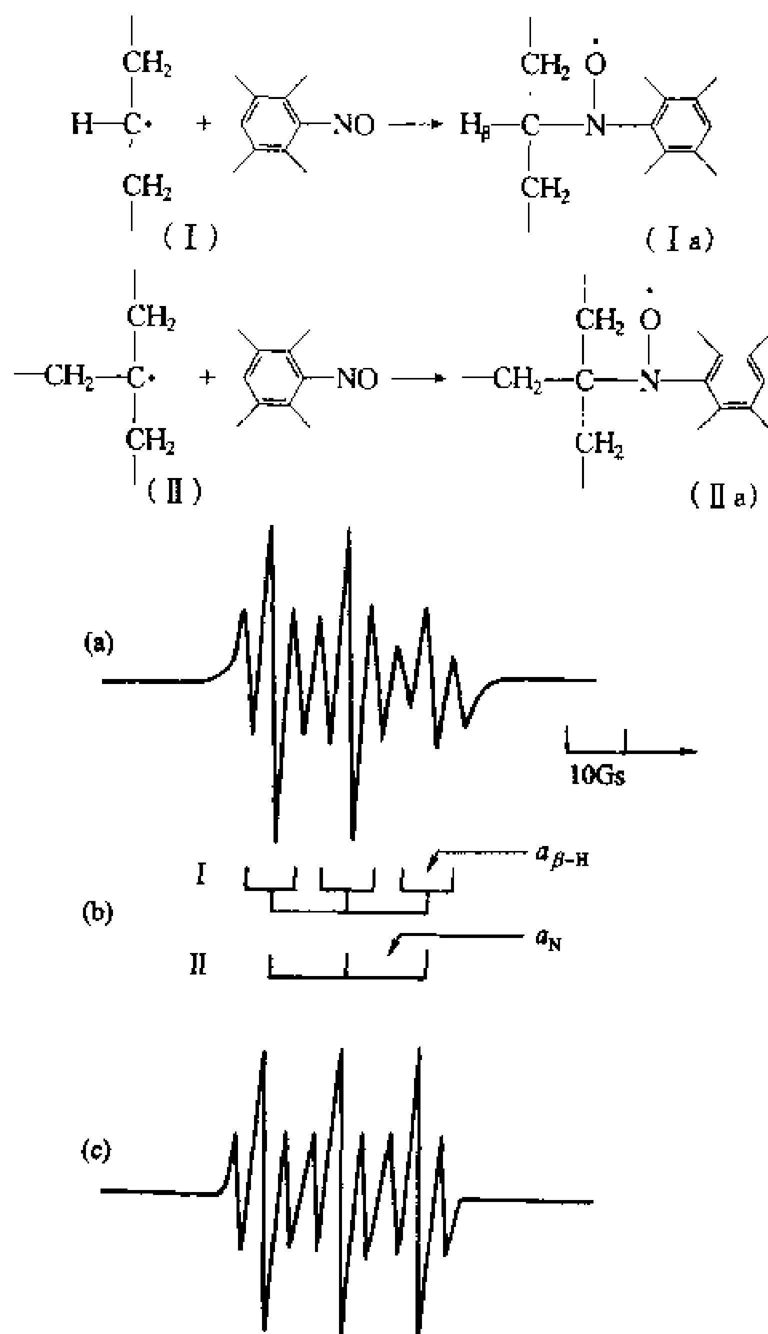


图 4.7.12　LDPE 光交联的 ND 加合物 EPR 谱图

(a) 实验谱;(b) 分析谱;(c) 模拟谱

根据超精细结构原理,加合物自由基(Ⅰa)的未成对电子分别与 $\alpha-N$ 和 $\beta-H$作用,产生三组双重峰;自由基(Ⅱa)只产生三重峰。实验测得的是(Ⅰa)和(Ⅱa)两种自由基叠加谱。用各向同性的模拟程序进行两种自由基的叠合模拟,得到了图 4.7.12(c) 的模拟谱。

在上述 LDPE/BP 光引发交联的反应体系中,用2,4,6-三叔丁基亚硝基苯(TBN)作捕获剂,也捕获到了仲碳自由基和叔碳自由基。实验谱和模拟谱如图 4.7.13 所示。实验表明,LDPE 的光引发交联点主要发生在叔碳和仲碳原子上,且 H-型交联点的结构占主导地位。

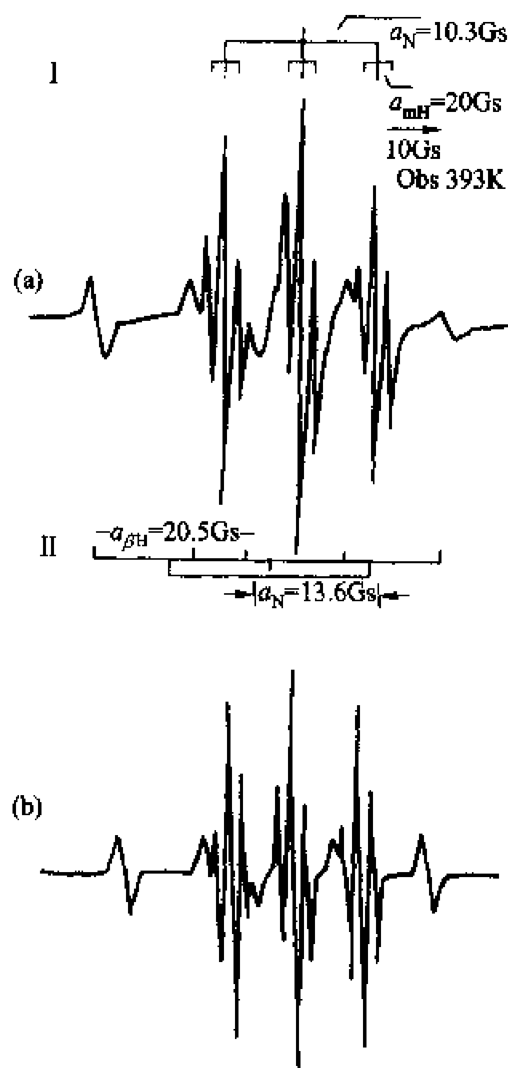


图 4.7.13 LDPE 光交联的 TBN 加合物的 EPR 谱图
(a) 实验谱;(b) 模拟谱

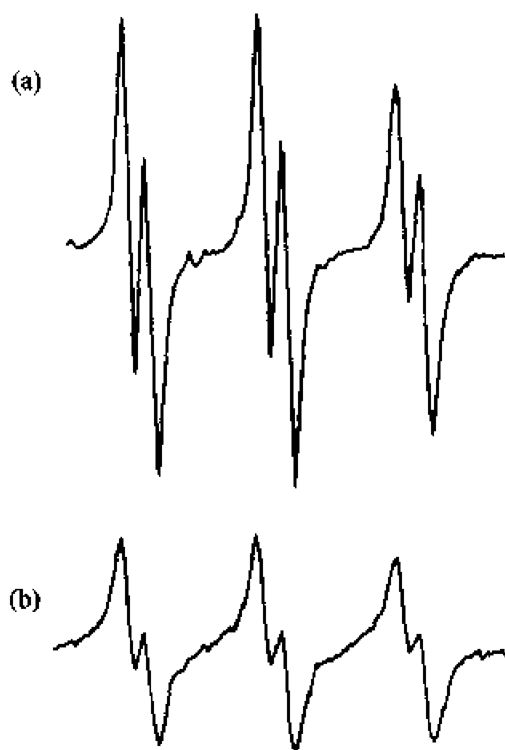


图 4.7.14 4-POBN 自旋加合物的 EPR 谱图
(a) 航空采样谱;(b) 空白实验谱

(5) 环境保护方面 随着科学技术的发展,人们对周围环境的认识也更加深入,近年来已有重要突破,在研究大气环境中,发现大气中除了有稳定的自由

基外,还存在着多种重要的活泼自由基:·OH,HOO·,RO·,ROO·。虽然这些自由基的浓度很低(大气中·OH自由基的全球平均值约为7×10^5个/cm^3),但由于它们的化学活性高,因而起着极重要的作用。

自旋捕获法可检测大气环境中的自由基。选择4-POBN为自旋捕获剂,将含有4-POBN的滤纸安装到航空机载采样系统中,由航空器载着采样系统到对流层中采集大气样品。当大气通过有捕获剂的滤纸时,·OH自由基与4-POBN发生反应,生成自旋加合物,然后用溶剂萃取自旋加合物,用EPR法分析,测得图4.7.14的谱图。定量分析结果表明,在离地面6 km和10 km的高空,·OH自由基的平均浓度分别约为2×10^6个/cm^3和小于1×10^6个/cm^3。

用高压汞灯的紫外线($\lambda<310$ nm)进行光解O_3产生·OH的模拟实验,测得的4-POBN加合物的EPR谱证实航空采样得到的谱图是·OH的加合物。用GC/MS分析方法也证实了4-POBN在对流层中捕获到的是·OH自由基。

(6) 生物和医学方面　在生物体系中,许多情况下存在着活性自由基,都可以利用自旋捕获法进行研究。例如,当多晶态嘧啶核苷类样品——固态脱氧胞苷在室温下受γ射线辐照后,将其溶于自旋捕获剂MNP的水溶液(空气饱和,pH=2.7)中,测得自旋加合物的EPR谱如图4.7.15(a)所示。通过对谱图分析,测得$a_N=15.4$Gs,$a_{\beta H}=2.2$Gs,$a_{\beta N}=1.9$ Gs。被捕获的自由基应有如图4.7.15(b)的结构。脱氧胞苷在受到γ射线辐照时,其中嘧啶碱基被损伤,氢原子加成于碱基的C(5)位,打开了5,6位双键,未成对电子定域在嘧啶环的C(6)位上,形成了自由基。该自由基与自旋捕获试剂MNP生成加合物,与C(6)位碳连接的H和N产生β位置的超精细分裂。按照常规分析,一个未成对电子同

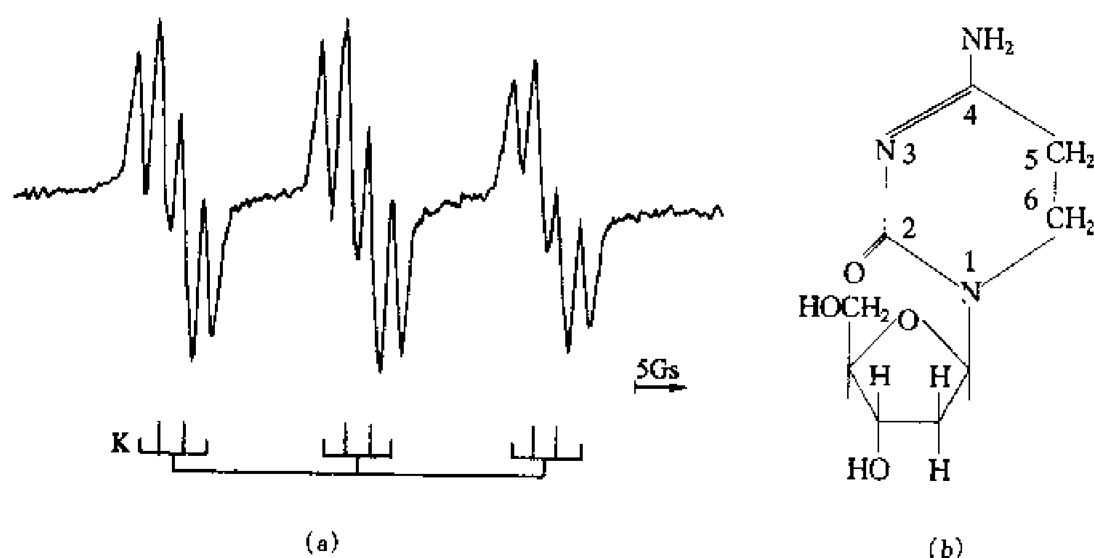


图4.7.15　脱氧胞苷受γ辐照后,在MNP水溶液中自旋捕获自由基
(a) 自由基的EPR谱;(b) 被捕获自由基的结构

时与 β 位的质子和一个氮核相互作用，若 $a_{\beta H}>a_{\beta N}$，则应产生 2×3 条谱线。但是由于该分子中的 $a_{\beta H}\approx a_{\beta N}$，谱线难以分辨而发生重合，结果谱线呈现1:2:2:1的四条谱线。又由于捕获剂中氮原子核引起的一级分裂，故共出现三组四重的12 条谱线。这就是用 EPR－自旋捕获法鉴定了自由基的结构。

又如在用光敏剂治疗肿瘤的实验过程中，发现新光敏剂磺化铝酞菁（AlSPC）对离体人癌细胞和动物移植肿瘤具有杀灭作用。为研究光敏剂的反应机理，选择了一种逆磁性化合物 2,2,6,6 －四甲基－4－羟基哌啶醇（TMHP）作为探针，加人 AISPC 水溶液中，在光照下，产生了如图 4.7.16(a)的 EPR 信号。该信号的强度随光照时间的增加而线性地增强。如果将样品样中的氧气除尽，则在光照实验中，不能测得 EPR 信号。由上可知，探针分子 TMHP 和氧气在光敏剂作用下产生了氮氧自由基。

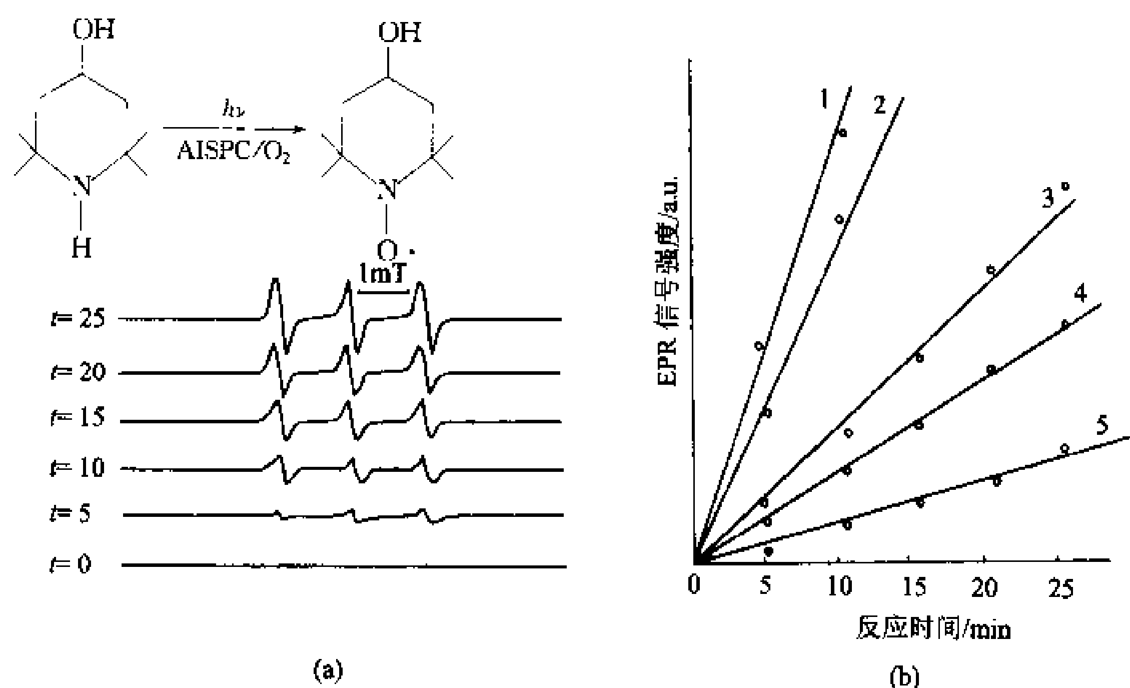


图 4.7.16　THMP/AISPC 的光敏反应

(a) 不同光照时间（t/min）的 EPR 谱；　(b) D_2O/H_2O 体系中 EPR 信号变化

D_2O/H_2O：1.1:0；2.18:1；3.9:1；4.6:1；5.0:1

根据光敏剂分子与氧气作用的动力学研究，一般认为光敏剂分子吸收光子后将跃迁至单重激发态 ^1S，然后弛豫到三重激发态 ^3S，^3S 为亚稳态，可与氧分子发生两种作用：一种是与基态氧发生能量转移，产生 $^1O_2$；另一种是与基态氧发生单电子转移，生成 O_2^-。在上面反应中，用重水（D_2O）代替普通水作溶剂，其光敏反应产生的 EPR 信号要强得多，见图 4.7.16(b)。由图中直线 *1* 和直线 *5* 的斜率比可得 D_2O 对光敏反应增敏达 10 多倍。这是由于 $^1O_2$ 在 D_2O 中的寿命

比 H_2O 中长13～14 倍，所以，重水效应表明光敏体系中存在 $^1O_2$ 的中间产物。用 $^1O_2$ 猝灭剂 β－胡萝卜素能抑制该光敏反应，随着猝灭剂浓度增加，甚至能完全阻断该反应的进行，这也证明了 $^1O_2$ 的存在。另外，用 $O_2^{\cdot-}$ 清除剂超氧化物歧化酶(SOD)和细胞色素 c 进行实验，结果表明 AlSPC 光敏反应中只生成少量的 $O_2^{\cdot-}$ 产物。因此，在上述光敏反应中，TMHP 探针表明光敏剂在光的作用下，通过能量转移产生了活性氧 $^1O_2$，即 EPR 研究证实了 AlSPC 光化学反应是以 $^1O_2$ 为主的反应机理。

习　题

1. 简述物质磁性的分类及其产生的原因。

2. 简述核磁共振的基本原理。

3. 核磁共振可分为哪几种？(以样品被测试时的状态分类)，它们的主要区别是什么？

4. ^1H, ^2H, ^{12}C, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N 哪些核可以进行核磁共振实验？哪些不可以？为什么？

5. ^1H, ^{13}C 的磁旋比分别是 $26.753\times10^7\ T^{-1}\cdot S^{-1}$ 和 $6.728\times10^7 T^{-1}\cdot S^{-1}$；当磁场强度分别为 7.0463 T 和 11.7440 T 时，^1H 和 ^{13}C 的共振频率是多少？

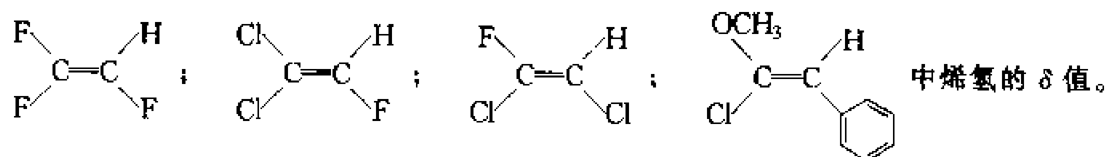
6. 什么叫化学位移？简述影响化学位移的因素。

7. 某化合物在 300 MHz 谱仪上的 ^1H NMR 谱线由下列三条谱线组成，它们的化学位移值分别是 0.3，1.5 和 7.3，在 500 MHz 谱仪上它们的化学位移是多少？用频率(单位用 Hz)来表示其值分别是多少？

8. 判断下列化合物 ^1H 化学位移的大小顺序，并说明理由：CH_3Cl, CH_3I, CH_3Br, CH_3F。

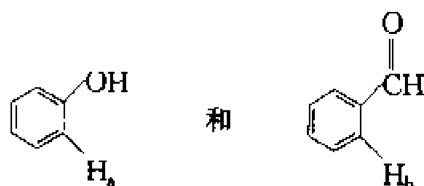
9. (1) 计算 CH_3CH_2F; CH_3CH_2OH; CH_3CH_2COOH; CH_3CH_2CN 中 CH_2 的 δ 值。

(2) 计算



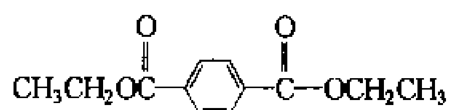
中烯氢的 δ 值。

10. 试比较下列化合物中 H_a 和 H_b 的化学位移大小，并说明理由。

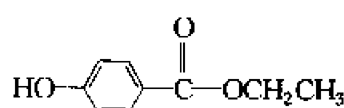


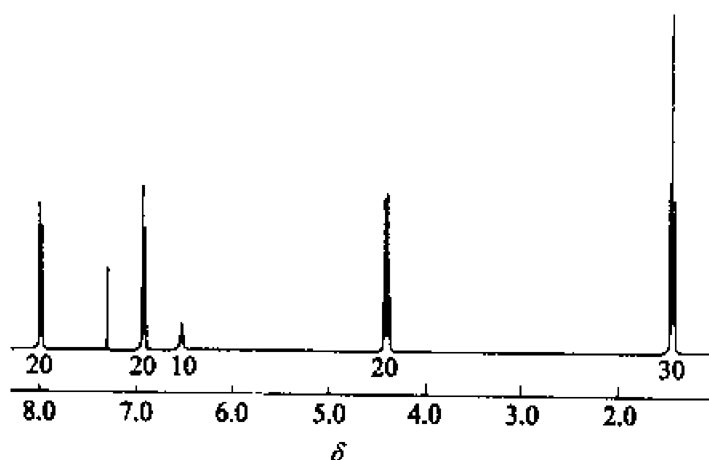
11. 在常规 ^{13}C 谱中，能见到 ^{13}C—^{13}C 的耦合吗？为什么？

12. 试说出下面化合物的常规 ^{13}C NMR 谱中有几条谱线？并指出它们的大概化学位移值。

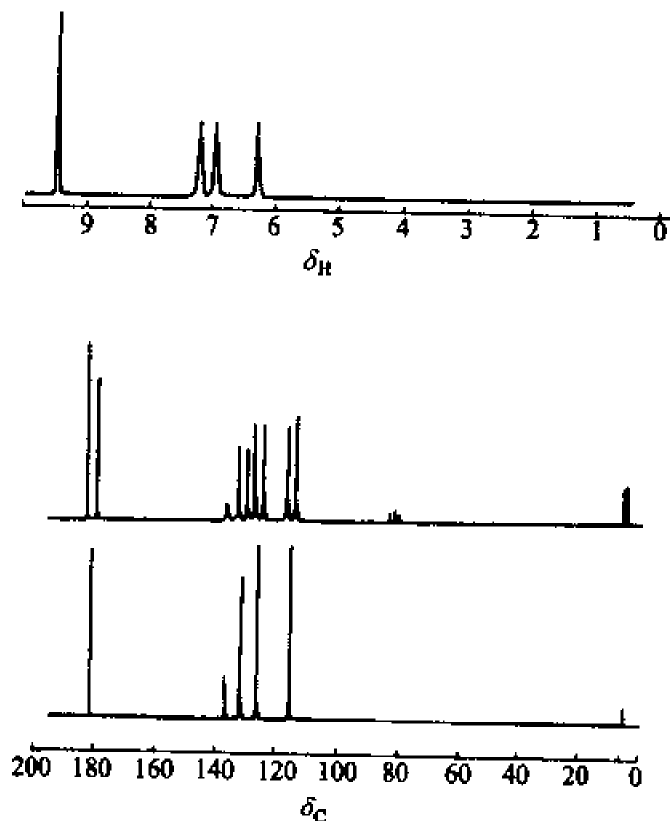


13. 根据下面化合物的结构，在右面它的^{1}H NMR 图谱中表明各峰对应的质子。

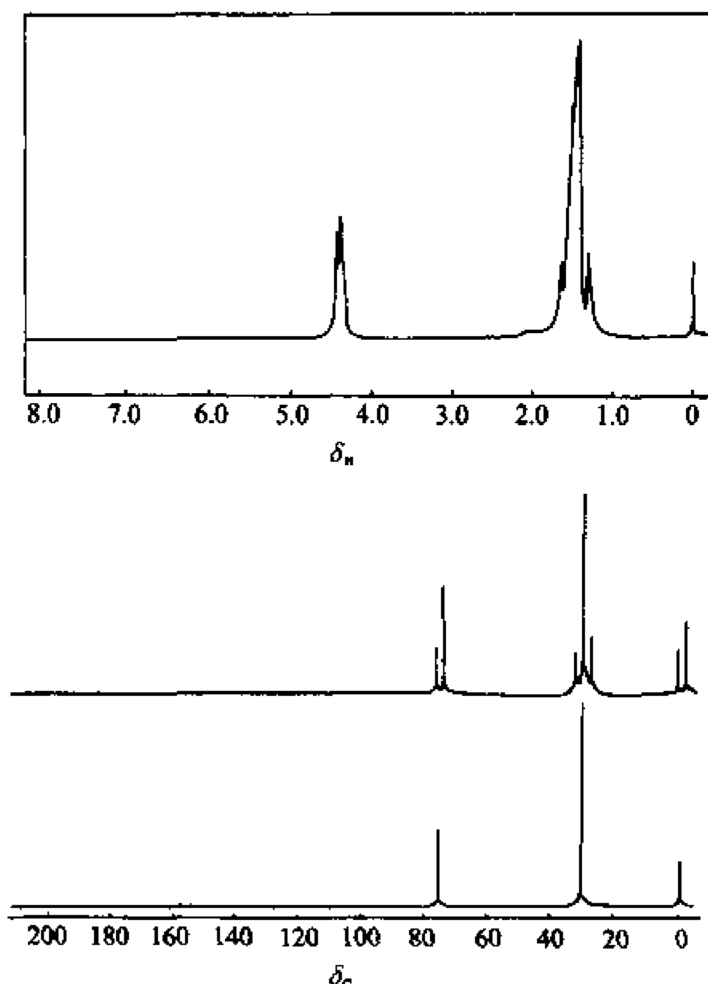




14. 化合物 C_5H_5NO 的^{1}H NMR 和^{13}C NMR 谱图如下，且该化合物经红外谱证实有 CHO 结构，试写出其结构式。



15. 化合物 $C_6H_{10}O$ 的^{1}H NMR 和^{13}C NMR 谱图如下，试给出其结构式。



16. 产生电子顺磁共振的条件是什么？

17. g 因子在电子顺磁共振中有什么意义？如果说 g 因子是表示磁场共振的位置，那么共振磁场数值变了，g 因子的数值也就变了。这种说法是否准确？为什么？

18. 试述超精细谱线产生的原因，并判断·CH_3 自由基的 EPR 谱线的数目和各谱线间的强度比。如果其超精细分裂常值 $a=25$ Gs，请画出其谱图的大致形状。

19. 测得 DPPH 苯溶液的 EPR 谱图是由五条线组成，其强度比为 1:2:3:2:1，根据它的结构(见 4.7.3 节的分子结构式)，试解释之。

20. 在某些实验中，如有机合成、催化反应、电极反应或高分子材料的加工或受辐射时，可能会产生自由基，请设计一个鉴定其存在的实验方案。

21. 试比较 NMR 和 EPR 现代分析方法的异同。(提示：从研究对象、实验条件和方法，以及应用范围等方面考虑)

参考阅读材料

1. 邓景发，范康年．物理化学．北京：高等教育出版社，1997
2. Atkins P W. Physical Chemistry. Oxford University Press, 1998
3. 宁永成．有机化学物结构鉴定与有机波谱学．第二版．北京：科学出版社，2000
4. 杨文火等．核磁共振原理及其在结构化学中的应用，福州：福建科学技术出版社
5. 易大年，徐光漪．核磁共振波谱——在有机分析中的应用．上海：上海科学技术出版

社,1985

6. 裘祖文,裴奉奎 . 核磁共振波谱 . 北京:科学出版社,1989

7. 裘祖文 . 电子自旋共振谱 . 北京:科学出版社,1980

8. 陈贤镕 . 电子自旋共振实验技术 . 北京:科学出版社, 1986

9. 张建中, 赵保路,张清刚 . 自旋标记 ESR 波谱的基本理论和运用 . 北京:科学出版社, 1987

10. Wertz J E and Bolton J R. Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. New York: Chapman and Hall ,1986

第五章　质　谱　法

1913 年汤姆逊(Thomson J J)制成了第一台质谱装置,用其发现了^{20}Ne、^{22}Ne同位素。随后,1919 年,阿斯顿(Aston F W)制成了第一台质谱仪,并用质谱发现了多种元素的同位素,因此获得诺贝尔化学奖。早期质谱法最重要的工作是应用于同位素的测定。20 世纪 30 年代离子光学理论的建立,促进了质谱仪的发展。40 年代起应用于石油碳氢化合物方面的测定。随后的发展使化学家认识到质谱法的独特电离过程及分离方式,从中获得的信息具有化学本性,直接与其结构相关,可以用来阐明物质的分子结构。从 60 年代起质谱法开始普遍应用于有机化学。近 30 年来,质谱仪发展非常迅速,色谱－质谱联用技术的发展,高频电感耦合等离子源的引入,二次离子质谱仪的出现,使质谱技术成为解决复杂物质分析、无机元素分析及物质表面和深度分析等方面的有力工具。用质谱方法研究生物物质已是当今研究的热点。正由于此,质谱仪已成为近代化学实验室的标准仪器之一。

质谱法(Mass Spectrometry, MS)是利用电磁学原理,对荷电分子或亚分子裂片依其质荷比(m/z)进行分离和分析的方法。

质谱是指记录裂片的相对强度按其质荷比的分布曲线。根据质谱图提供的信息可进行有机物、无机物的定性、定量分析,复杂化合物的结构分析,同位素比的测定及固体表面的结构和组成的分析。

本章将重点介绍质谱方法及其在有机化合物结构鉴定中的应用。

§5.1　质　谱　仪

5.1.1　基本原理

质谱法的基本原理是有机物样品在离子源中发生电离,生成不同质荷比(m/z)的带正电荷离子,经加速电场的作用形成离子束,进入质量分析器,在其中再利用电场和磁场使其发生色散、聚焦,获得质谱图,从而确定不同离子的质量,通过解析,可获得有机化合物的分子式,提供其一级结构的信息。

不同质荷比的离子,在磁场中是如何被分离的呢?不同质荷比的离子进入由磁场构成的质量分析器后,从图 5.1.1 可见,离子流在磁场中飞行,在磁场作用下,飞行轨道发生弯曲。

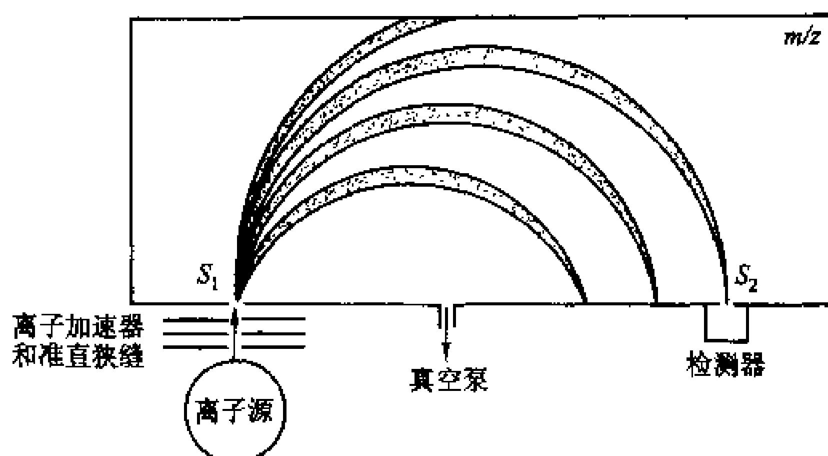


图 5.1.1 离子流在磁场中的运动示意图
图中所示扇形容器处于垂直纸面的磁场中心

若离子初始能量为 0,在加速电压作用下,离子动能 E_k 为

$$E_k = zeU = \frac{1}{2}mv^2 \tag{5.1.1}$$

式中 z 为离子电荷数,e 为单位电荷电量 (1.60×10^{-19}C),U 为加速电压(单位为 V),m 为离子质量,v 为离子运动速度。加速离子进入分析器后,离子受磁场力 $Bzev$ 作用,其运动轨迹发生偏转,作圆周运动,其离心力 mv^2/r 与磁场力平衡,即有

$$\frac{mv^2}{r} = Bzev \tag{5.1.2}$$

式中 B 为磁感应强度,r 为圆周运动半径。将式(5.1.2)调整后代入式(5.1.1)得

$$r = \sqrt{2Um/ze}/B \quad 或 \quad m/z = (r^2B^2e)/2U \tag{5.1.3}$$

式(5.1.3)称为磁分析器质谱仪方程。式中 z 一般为 1。由式可见,当加速电压和磁场不变时,不同质荷比的离子其运动半径不同,获得了分离。

质谱仪中一般保持 U、r 不变,通过电磁铁扫描磁场 B 而获得质谱图。在扇形磁场结构中,r 便是扇形磁场的曲率半径。早期发展的质谱仪只依靠磁场进行质量分离,称为单聚焦质谱仪。随后又发展了磁场前加一静电场的双聚焦质谱仪,以提高质谱仪的分辨率。

质谱仪的构造框图如图 5.1.2 所示。

质谱分析时,通过合适的进样装置将样品引入,并蒸发汽化。汽化后的样品进入离子源进行电离,电离后的离子经过适当的加速进入质量分析器,按 m/z 比不同进行分离,依次到达检测器,记录不同信号,获得质谱图。

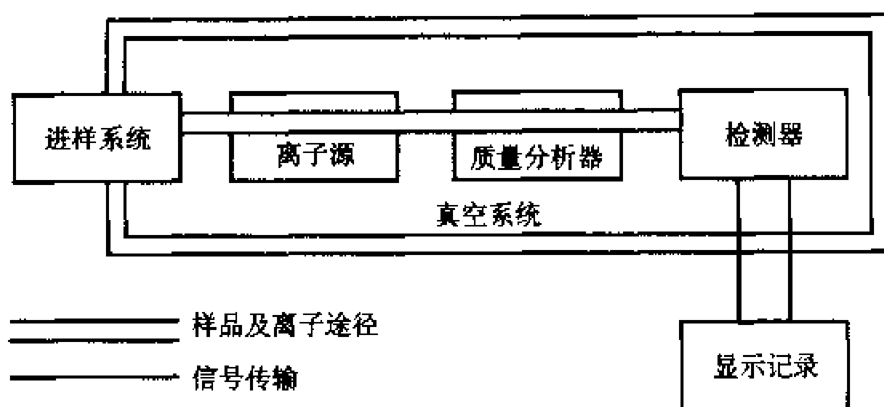


图 5.1.2 质谱仪的结构框图

5.1.2 进样系统

进样系统的目的是将分析样品在可重复的低气压下以气体形式引入离子源，而且不能使其真空度下降。

有三种进样方式：

1. 间隙进样系统

适用于气体、液体或中等蒸气压的固体样品。样品可直接或加热成气态方式进入贮气球构成的进样系统，系统处在低气压状态，具有加热装置，使样品保持气态。由于离子源的压强要比进样系统小 1~2 个数量级，所以采用分子漏孔方法，使在贮气球中加热的样品通过小孔，以分子流的方式渗透入离子源。

2. 直接探针进样

适用于高沸点的液体和固体。用探头直接将微克级以下的样品送入离子源，并在数秒钟内将探头加热，使样品汽化。

直接进样法使质谱法应用范围扩大，许多少量的复杂的有机化合物，如甾族化合物、糖、双核苷酸等，以及金属有机化合物都可进行有效的分析。

3. 色谱进样系统

实际上是色谱仪与质谱仪之间的接口，在本章 5.4.1 节中叙述。

5.1.3 离子源

离子源是将分子转化成离子的装置。由于质谱分析对象是样品离子，离子化所需能量随分子的不同而不同，因此，对不同的分子应选择不同的解离方法。表 5.1.1 列出了几种不同的离子源。由于电离过程种类很多，我们仅讨论用于有机分子的一些主要离子源。

表 5.1.1 质谱仪中的几种不同离子源

名 称	简 称	类 型	离子化试剂
电子轰击电离	EI (Electron impact Ionization)	气相	高能电子
化学电离	CI (Chemical Ionization)	气相	试剂离子
场电离	FI (Field Ionization)	气相	高电位电极
场解吸电离	FD (Field Desorption)	解吸	高电位电极
快原子轰击	FAB (Fast Atom Bombardment)	解吸	高能原子束
二次离子质谱	SIMS (Secondary Ion MS)	解吸	高能离子
激光解吸电离	LDI(Laser – Desorption – Ionization)	解吸	激光束
热喷雾离子化	TS (Thermospray Ionization)		高温
电喷雾离子化	ESI (Electrospray Ionization)		高电场

1. 电子轰击电离源

电子轰击电离(EI)是由电子直接与样品分子作用,使分子电离。它是应用最普遍,发展最成熟的电离方法。其装置约在 1.3×10^{-4} Pa 压强下工作,结构如图 5.1.3 所示。

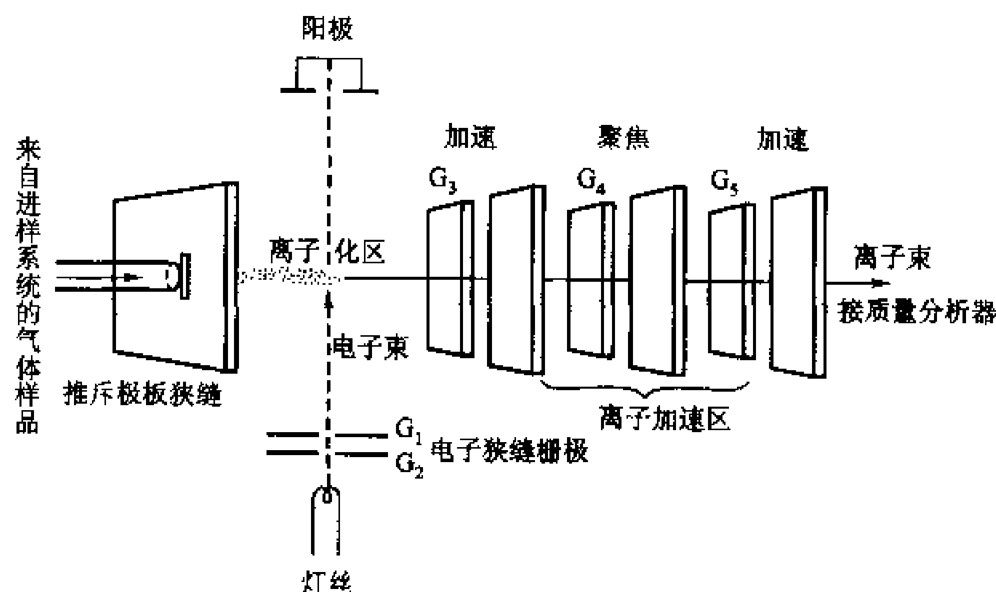


图 5.1.3 电子轰击电离源工作示意图

灯丝和阳极间加直流电压 70 V,使电子加速进入离子化区,电子束轰击气体束中的原子或分子,轰击能量为 70 eV,产生正离子。加速极 G_3 和推斥极微小的电位差,使正离子通过 G_3 狭缝。加速极 G_3 和 G_5 之间的高电位(800 – 8 000V)使离子获得最后速度。聚焦极狭缝 G_4 使离子流进一步准直。离子聚焦集中射向质量分析器。

其作用原理可表达成:



$$M + e^- = M^+ + 2e^- \tag{5.1.4}$$

上式中高速电子 e^- 从样品分子 M 中撞出一个电子，而成了分子离子或称为母离子 M^+。在电子轰击中，形成的分子离子往往具有很高的内能，而使一些化学键断裂或引起重排，以瞬间速度裂解成多种碎片离子(正离子)。这使分子离子本身的丰度变得很低，甚至难以观察到。真空状态防止了碎片离子的相互碰撞结合成分子。

电子轰击电离源产生的离子流稳定性好，产额高，应用广泛。用此法得到的质谱图再现性好，便于计算机检索及相互对照，谱图中含有较多的碎片离子信息，这对推测未知物结构也是非常必要的。缺点是对相对分子质量太大或稳定性差的样品分子，常常得不到分子离子峰。

为了克服碎片离子峰太多，而分子离子峰太弱，甚至缺少的缺点，往往使用软电离技术相配合。

2. 化学电离源

在化学电离(CI)时，样品分子的电离是经过离子－分子反应完成的。常与电子轰击电离源配合使用。

化学电离源一般在 $10^2 \sim 10^3$ Pa 压强下工作。反应气体分子常用甲烷、氨、异丁烷、甲醇等。样品在毛细管中，经加热蒸发进入反应室。与反应气分子相比，样品分子是极少的。

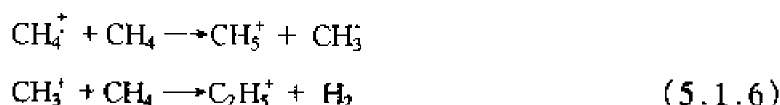
若以 CH_4 作反应气，对 M 样品进行反应。

第一步，在电子轰击下，反应气体电离，有



$$\begin{aligned} CH_4 + e^- &\longrightarrow CH_4^{\dot{+}} + 2e^- \\ CH_4^{\dot{+}} &\longrightarrow CH_3^+ + H^\cdot \end{aligned} \tag{5.1.5}$$

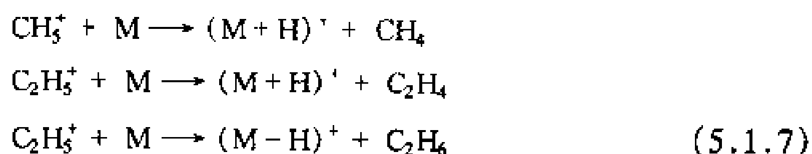
反应气离子 $CH_4^{\dot{+}}$、CH_3^+ 很快再与反应气作用，有



$$\begin{aligned} CH_4^{\dot{+}} + CH_4 &\longrightarrow CH_5^+ + CH_3^\cdot \\ CH_3^+ + CH_4 &\longrightarrow C_2H_5^+ + H_2 \end{aligned} \tag{5.1.6}$$

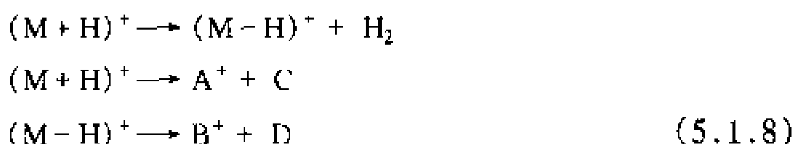
从酸碱理论的角度，第一步中生成的这些离子都属于 Lewis 酸。在气相中，它们将与中性的样品分子发生质子的转移。

第二步，生成的 CH_5^+, $C_2H_5^+$ 与样品分子 M 反应，有



$$\begin{aligned} CH_5^+ + M &\longrightarrow (M+H)^+ + CH_4 \\ C_2H_5^+ + M &\longrightarrow (M+H)^+ + C_2H_4 \\ C_2H_5^+ + M &\longrightarrow (M-H)^+ + C_2H_6 \end{aligned} \tag{5.1.7}$$

反应生成离子也可能再分解：



$$(M+H)^+ \longrightarrow (M-H)^+ + H_2$$
$$(M+H)^+ \longrightarrow A^+ + C$$
$$(M-H)^+ \longrightarrow B^+ + D \qquad (5.1.8)$$

检测$(M+H)^+$,$(M-H)^+$,A^+,B^+四种离子,可得样品质谱图。我们将观察到M的“准分子离子”,如$(M+H)^+$峰。由于准分子离子过剩的能量小,因此化学电离属于软电离技术。准分子离子峰的强度高,便于推算相对分子质量。

化学电离源特点是准分子离子峰很强,即使不稳定有机物也可得到。其次是图谱简化,因为它的碎裂方式主要是失去中性小分子,碎片离子峰少,强度低。若采用酸性比CH_5^+更弱的$C_4H_9^+$(由异丁烷),NH_4^+(由氨),H_3O^+(由水)的试剂离子则可进一步简化。

3. 快原子轰击电离源

快原子轰击电离(FAB)是20世纪80年代以来应用广泛的软电离技术。它由原子枪和靶组成。含样品的基质涂布在金属靶上。基质是一类具有低蒸气压、有流动性、呈现化学惰性,并对样品有很好的溶解能力的极性溶剂,如甘油、硫代甘油、3-硝基苄醇、三乙醇胺和聚乙烯醇等。

原子枪产生快原子束,一般使用惰性气体,如He及重原子Xe或Ar。下面以Ar原子束为例说明快原子束的产生过程。在原子枪中,Ar原子先被电离为Ar^+,用电位加速,使其具有较大动能,具有高动能的Ar^+在原子枪内与其他处于热运动的原子Ar发生电荷交换反应,高动能的Ar^+把电荷转移给处于热运动的Ar原子,而形成高动能的Ar原子和热运动的Ar^+离子。处于热运动的低能量的Ar^+离子被电场偏转引出,从而形成高动能的Ar原子束,对靶进行轰击。

当靶受到数千电子伏特能量的快原子轰击时,部分能量将靶物中的样品分子蒸发,并解离成离子。由快原子轰击得到的准分子离子峰的组成较复杂,质谱图中碎片离子峰可提供分子结构的信息,但基质分子也会产生相应的峰,当基质改变时,快原子轰击电离的质谱也随之发生变化。

4. 激光解吸电离源

激光解吸电离(LDI)是利用一定波长的脉冲激光,在一个微小的区域内,在极短的纳秒级时间间隔,对含被测样品的靶物提供高能量,对热敏感的化合物或不挥发的化合物,可从固相直接得到离子,获得质谱图。极快的加热,可以避免热敏感的化合物分解。

样品的靶物是固体,浓度为10^{-6} $mol \cdot dm^{-3}$级的分析样品液和浓度为10^{-3} $mol \cdot dm^{-3}$级的基质溶液混合,蒸去溶剂后,被分析样品和基质成为晶体或半晶体。常用的基质有2,5-二羟基苯甲酸、芥子酸、烟酸和α-氰基-4-羟基肉桂酸等。

采用基质辅助的激光解吸电离的方法,可使难电离的样品分子电离,获得的

质谱图有分子离子峰,准分子离子峰及样品聚集的多电荷离子峰,而碎片离子峰较少。近年来此法发展较快,在分析肽类化合物和核酸等生物大分子方面,已显示出很好的效果。

5.1.4 质量分析器

质量分析器又称质量分离器,是将离子源中生成的各种正离子按质荷比大小分离的部件,是质谱仪的重要部件。质谱仪器的近期发展已发生了很大变化,原来占主导地位的磁分析仪已大大减少。因此本节着重介绍一些最重要的质量分析器,包括四极滤质器、离子阱及飞行时间分析器。

1. 四极滤质器(quadrupole mass filter)

四极滤质器也称四极质量分析器,它由四根截面呈双曲面的平行电极组成,围绕离子束呈对称排列,离子束穿过对准四根杆之间空间的准直小孔。见图5.1.4所示的结构示意。相对的一对电极是等电位的,两对电极之间的电位是相反的。离子源的电位比四极滤质器的电位略高几个伏特,以提供离子沿传播中心轴飞行所需的动能。

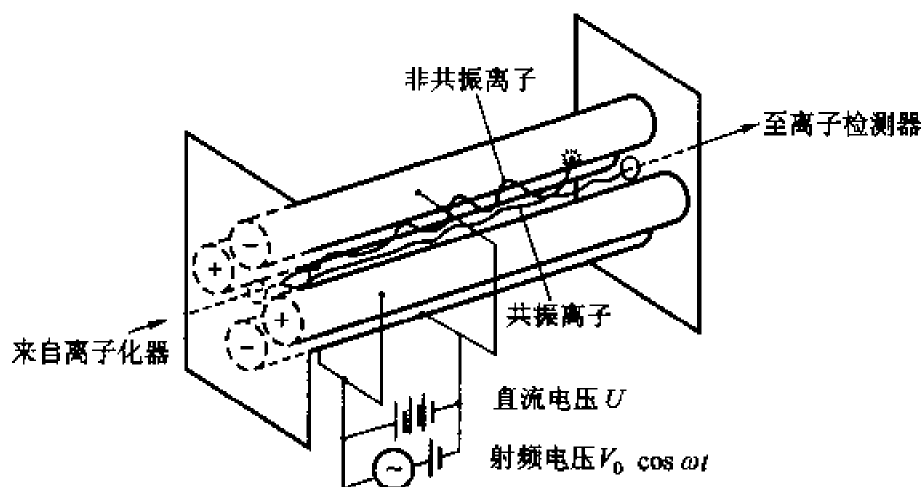


图 5.1.4 四极滤质器结构示意图

加在四极上的直流电压 U 和射频 $V_0 \cos \omega t$(其中 V_0 为射频电压振幅,ω 为射频振荡频率,t 为时间),在极间形成一个四极复合射频场,离子进入后,受到电场力的作用,可使离子围绕其传播中心轴振动,只有具有一定质荷比的粒子才会通过稳定的振荡而进入离子收集器。改变 U、V_0,并使 U/V_0 比值恒定,便可以实现质量扫描。

离子进入四极滤质器后的运动状况,可由四个电极间电位表达式和在电场作用下离子的运动方程求解得到图5.1.5的结果表达。

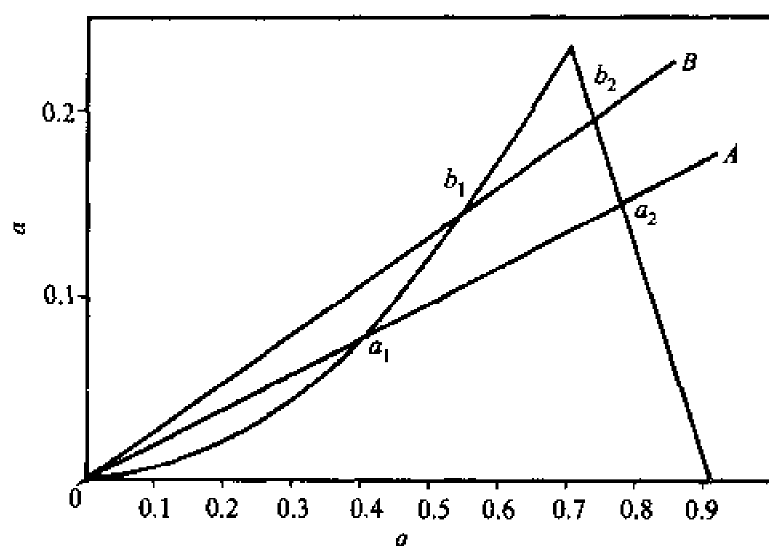


图 5.1.5 四极滤质器稳定性图

图 5.1.5 中，a，q 为离子在四极滤质器中运动稳定与否的两个参数，表达式：

$$a = \frac{2eU}{mr^2\omega^2} \tag{5.1.9}$$

$$q = \frac{4eV_0}{mr^2\omega^2} \tag{5.1.10}$$

式中 m 为离子质量，r 为电极间最小距离的一半，e 为电子的电荷量。只有处在稳定区，离子才能通过四极滤质器到达收集器。在不稳定区，离子运动将会撞到某一电极上，不能到达收集器。

式(5.1.9)和式(5.1.10)中 U、V_0、ω 是可变的实验参数。一般固定 ω，改变 U 和 V_0，并保持 a/q 为常数，以及 U/V_0 比值恒定，便可以实现质量扫描。此时，在图 5.1.5 中获得直线 A，称为扫描线。通过控制 a/q 的不同常数值，即改变扫描线的斜率，便可以改变通过四极滤质器的离子质量范围。图中扫描线 B 要比 A 具有更窄的质量测定范围。当扫描线斜率接近稳定区顶点时，可获得高的分辨率。

质量测定范围和分辨率是质谱仪器的重要性能指标。

质量测定范围表示质谱仪能分析样品的相对原子质量或相对分子质量范围。通常用原子质量单位进行度量，即一个处于基态^{12}C 中性原子的质量的 1/12，即

$$1u = (12.00000\ g \cdot mol^{-1} / 6.02214 \times 10^{23} mol^{-1})/12 = 1.66054 \times 10^{-24} g$$

在非精确测定质量场合中，常用原子核中所包含的质子和中子的总数，即质量数来表示，其数值等于相对原子质量的整数。

分辨率指分开相邻质量数离子的能力。定义为:对于两个等强度的相邻峰,两峰间的峰谷不大于峰高的10%,则认为两峰已经分开。其分辨率为

$$R = m_1/(m_1 - m_2) = m_1/\Delta m \qquad (5.1.11)$$

式中 m 为质量数,$m_1 > m_2$。例如鉴别 N_2^+(m/z 为 28.006)和 CO^+(m/z 为 27.995)两峰,要求质谱仪的分辨率至少为

$$R = 27.995/(28.006 - 27.995) = 2545 \qquad (5.1.12)$$

四极滤质器的主要优点是结构简单,体积小,质量轻,价格便宜,清洗方便,操作容易。只使用电场,便可实现快速扫描。最适合与气相色谱仪联用。四极滤质器是目前应用最广泛的质量分析器,性能不断提高,质量测定范围已达到3000 u,质量准确度可达到0.1 u(900 u时),其缺点是分辨率不够高。

2. 离子阱(ion trap)

离子阱是一种通过电场或磁场将气相离子控制并贮存一段时间的装置,最早起步于20世纪50年代,80年代中期才作为有机质谱仪的质量分析器。

一种较简单的离子阱质量分析器是由双曲线表面的中心环形电极和上下各一的端罩电极构成,中间形成一个室腔(阱)。其结构见图5.1.6。

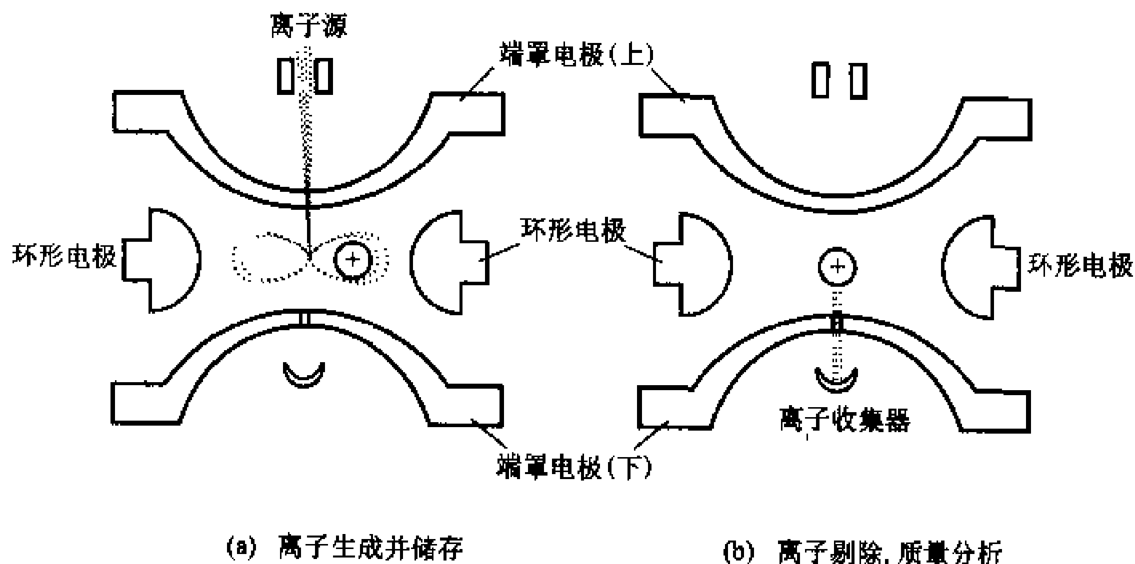


图 5.1.6 离子阱结构示意及工作原理图

端罩电极接地,环形电极施以射频电压 $V_0 \cos\omega t$。当一组电离的离子从顶端小孔进入阱内,处于阱内具有合适质荷比的离子,将在环内指定轨道上稳定旋转[图5.1.6(a)];射频电压扫描,陷入阱内离子的轨道则会依次发生变化,从而在底部离开环电极腔而被检测[图5.1.6(b)]。

离子阱结构简单,性能价格比高,体积小,有利于仪器小型化,同时也便于串

接制成 MS/MS 二次质谱仪。此外，由离子阱制成的质谱仪，其可检测的最小样品量低，即绝对灵敏度高，约为四极滤质器 10～1000 倍。质量范围大，商品仪器已达 6000 u 。其缺点是所得的质谱图与标准谱图有一定差别。

离子回旋共振质量分析器(ion cyclotron resonance mass analyzer)也是离子阱的一种。当存在静磁场时，离子会在垂直于磁力线的平面中作圆周(回旋)运动，回旋运动的频率仅与离子的质荷比有关。因此，在确定的磁感应强度作用下，不同质荷比的离子都有各自的回旋频率。若在垂直于磁场方向加一个射频电压，其频率等于某一质荷比离子的回旋频率，那么，该离子就会从射频电场吸收能量，称为离子回旋共振。由于离子回旋的频率是不变的，吸收的能量则表现为离子运动速度及回旋半径增大，使这一离子沿一螺旋线做运动，称之为离子回旋运动的激发。若在固定磁场下，改变射频频率，便可依次激发不同质荷比的离子，而得到质谱图。

离子回旋共振质量分析器须施加射频电压，受傅里叶核磁共振仪的启发，在一个很短的时间内进行快速频率扫描，以此进一步发展成傅里叶变换离子回旋共振质谱仪。其分辨率极高，商品仪器已达到 1×10^6(在 $m=1000$ u 时)，此外其灵敏度高，质量范围宽，速度快，性能可靠。同时可实现多级串联质谱操作，以及与色谱仪器的联机。

3. 飞行时间分析器(time of flight)

这是一种将离子通过无场作用下的漂移方式得到分离的分析器。分析器用电子脉冲法(约 10 kHz)间歇地产生正离子，并由通过与前者相同频率的脉冲加速电场而加速，使离子源飞出的离子动能基本一致。离子经过约 1 m 长的无场漂移量后，到达终点即阴极。质荷比最小的离子具有最快的速度，首先到达检测器，质荷比最大的反之。到达阴极的时间差则取决于荷质比 $\sqrt{m/z}$，从而达到分离的目的。

飞行时间分析器最大的优点是扫描速度快，可用于极快过程的研究；其次是质量检测上限没有限制，可用于高质量的离子分析，特别适合用生物大分子的质谱测定；再次是体积小，质量轻，结构简单，操作方便。主要缺点是分辨率低。

5.1.5 检测及记录

质谱仪常用的离子检测器主要有：法拉第杯、电子倍增器。

法拉第杯是其中最简单的一种，杯与质谱仪其他部分保持一定电位差，以便捕获离子。离子进入杯后产生电流，经转换成电压后放大记录。其优点是简单可靠，经放大后可测约 10^{-15}A 的离子流。

电子倍增器的原理是以一定能量的离子束轰击阴极(铜铍合金等)表面时，导致电子发射，此电子在电场加速下轰击次级电极而被放大，生成的二次电子再

依次逐级放大,通常为 15～18 级,最后在阳极上被检测,可测得 10^{-17}A 的微电流,时间常数小于 1 s,这样在很短的时间内实现高灵敏度、快速测定。

渠道式电子倍增器阵列是一种新型的离子检测器,它比一般电子倍增器有更高的灵敏度。它由半导体材料平板上密排的渠道构成,渠道内壁涂有二次电子发射材料构成倍增器,它可获得更高的增益。

现代质谱仪器一般都采用高性能的计算机,对产生的信号进行快速接收和处理,并用以控制仪器操作条件,使仪器的灵敏度和精密度处于最佳状态。

§ 5.2 质谱图及其离子峰

5.2.1 质谱图与质谱表

质谱给出两种数据形式:质谱图、质谱表。

质谱图以质荷比(m/z)为横坐标,相对强度为纵坐标构成。一般以原始质谱图上的最强的离子峰定为基峰,其相对强度为 100%,其他离子峰则以对基峰的相对百分值表示。也有把总离子流的强度定为 100%,依次计算各离子所占的百分数来表示。从图中可以直观地看到分子的整个质谱。

质谱表以表格的形式表示质谱数据,有质荷比和相对强度两项。表可以给出精确的数值,有助于进一步分析。

5.2.2 主要离子峰的类型

解析质谱图,必须要区别各种类型的质谱峰,研究峰的形成过程、变化规律及其与分子结构的关系。

1. 分子离子峰

分子失去一个电子而生成的正离子称为分子离子或母离子,相应的质谱峰称为分子离子峰或母峰。分子离子标记为 $M^{\dot{+}}$,是一个自由基离子,其中"+"表示有机物分子 M 失去一个电子而电离,"·"表示失去一个电子后剩下未配对的电子。具有未配对电子的离子,称为奇电子离子。这样的离子同时又是自由基,具有较高的反应活性。具有配对电子的离子,称为偶电子离子,它比奇电子离子稳定。

分子离子峰是除同位素峰外,质量数最大的质谱峰,位于质谱图的高质荷比端。分子离子质量对应于中性分子的质量,因此可用其确定相对分子质量。几乎所有的有机化合物都可以产生可以辨认的分子离子峰,其稳定性决定于分子结构。芳香族、共轭烯烃及环状化合物的分子离子峰强,而相对分子质量大的烃、脂肪醇、醚、胺等则分子离子峰弱。

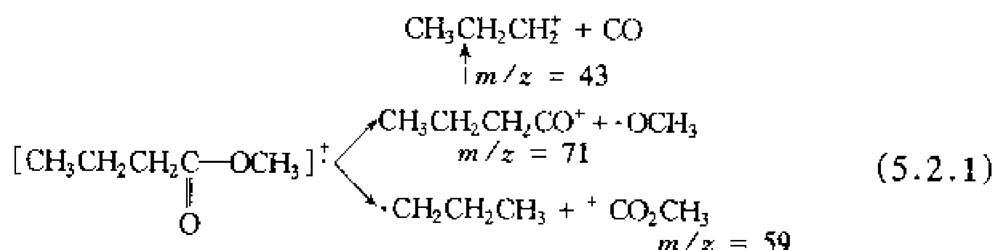
2. 准分子离子峰

准分子离子是指分子获得一个质子或失去一个质子,记为$[M+H]^+$、$[M-H]^+$。其相应的质谱峰称为准分子离子峰。准分子离子不含未配对的电子,结构比较稳定,常由软电离技术产生。

3. 碎片离子峰

在离子源中,当提供分子电离的能量超过分子解离所需的能量时,原子之间的一些键还会进一步断裂,产生质量数较低的碎片,称为碎片离子。碎片离子在质谱图上相应的峰称为碎片离子峰。广义的碎片离子指分子离子碎裂而产生的一切离子,而狭义的碎片离子仅指由简单碎裂而产生的离子。

分子的碎裂过程与其结构有密切关系,研究质谱图中相对强度最大的,即最大丰度的离子碎裂过程,通过对各种碎片离子峰高的分析,有可能获得整个分子结构的信息。如正丁酸甲酯质谱图。m/z 为 43,71 和 59 碎片离子的碎裂产生过程为



(5.2.1)

有机化合物的碎裂方式很多,也比较复杂,简单碎裂的规律将在 5.2.3 节中讨论。

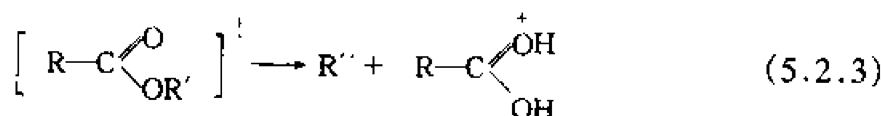
4. 重排离子峰

分子离子在裂解的同时,可能发生某些原子或原子团的重排,生成比较稳定的重排离子,其结构与原来分子的结构单元不同。其在质谱图上相应的峰称为重排离子峰。例如,链状卤化物的成环重排:



(5.2.2)

又例如乙酯以上的羧酸酯的两个氢原子的重排,产生的重排离子比简单碎裂产生的碎片离子多两个氢原子,其质量数也大 2。



(5.2.3)

有机质谱中的重排反应将在 5.2.3 节中进一步讨论。

5. 亚稳离子峰

离子在离开电离源，尚未进入接受器前，在中途任何地方发生碎裂变成亚稳态离子，它在质谱图上的峰，称亚稳离子峰。

若在电离源处发生分子离子的碎裂，设原离子即母离子 M_1^+ 的质量为 m_1，丢失质量为 m_1-m_2 的中性碎片 M_n 后，生成质量为 m_2 的子离子 M_2^+，即 $M_1^+ \rightarrow M_2^+ + M_n$。若上述碎裂发生在中途，中性碎片不仅带走了 m_1-m_2 质量，且还带走了 M_1^+ 的部分动能。因此，中途产生 M_2^* 的动能必然小于在离子源处正常产生的 M_2^+ 的动能。动能小，易在磁场中偏转，其运动半径小。这种离子称为亚稳离子(M_2^*)，其质量 m^* 可由下式求得：

$$m^* = (m_2)^2 / m_1 \tag{5.2.4}$$

例如：当 M_1^+ 的 m/z 值为120，它形成的碎片离子 M_2^+ 的 m/z 值为105，在飞行途中 M_1^+ 发生碎裂，形成的离子 M_2^*，在质谱图上表现出的 m/z 值是多少？即

$$m^*_{105} = \frac{105^2}{120} = 91.88$$

此时的子离子 M_2^+ 不会出现在正常的 m/z 值为105的位置上。

在质谱图中亚稳离子(M_2^*)峰呈现在离子峰 M_2^+ 的左边，强度弱，峰宽，其 m/z 值往往不是整数。通过亚稳离子峰可以剖析离子的开裂部位，并确定丢失的中性碎片。

6. 同位素离子峰

组成有机化合物的元素，常见的约有十余个，除P、F、I以外，其他元素大都存在着两种以上的同位素，因而质谱图会出现强度不等的同位素离子峰。各元素的最轻同位素的天然丰度最大，因此与相对分子质量有关的分子离子峰 M^+，是由最大丰度同位素所产生的。生成的同位素离子峰往往在分子离子峰右边1或2个质量单位处出现 $M+1$ 或 $M+2$ 峰，构成同位素离子峰簇，其强度比与同位素的丰度比是相当的，可由丰度比来推算，从表5.2.1中可见含有Br、Cl的化合物的 $M+2$ 的同位素峰强度较大。

表 5.2.1 一些同位素的天然丰度及丰度比

元素	同位素	精确相对原子质量	天然丰度	同位素	精确相对原子质量	天然丰度	丰度比/%
H	^1H	1.007825	99.985	^2H	2.014102	0.015	$^2H/^1H$ 0.015
C	^{12}C	12.000000	98.893	^{13}C	13.003355	1.107	$^{13}C/^{12}C$ 1.12
N	^{14}N	14.003074	99.634	^{15}N	15.000109	0.366	$^{15}N/^{14}N$ 0.37
O	^{16}O	15.994915	99.759	^{17}O	16.999131	0.037	$^{17}O/^{16}O$ 0.04
				^{18}O	17.999159	0.204	$^{18}O/^{16}O$ 0.20
S	^{32}S	31.972072	95.02	^{33}S	32.971459	0.78	$^{33}S/^{32}S$ 0.82
				^{34}S	33.967868	4.22	$^{34}S/^{32}S$ 4.44
Cl	^{35}Cl	34.968853	75.77	^{37}Cl	36.965903	24.23	$^{37}Cl/^{35}Cl$ 32.0
Br	^{79}Br	78.918336	50.537	^{81}Br	80.916290	49.463	$^{81}Br/^{79}Br$ 97.9

7. 多电荷离子

分子失去两个或两个以上电子的离子称为多电荷离子。由于离子带电荷多，而使质荷比下降。杂环、芳环和高度不饱和的有机化合物分于在受到电子轰击时，会失去两个电子而形成两价离子 M^{2+}，这是这类化合物的特征，可提供结构分析时参考。

5.2.3 有机化合物的碎裂

1. 碎裂方式

有机化合物的碎裂方式有均裂、异裂和半异裂三种类型。均裂指碎裂 σ 键的两个电子分别在每个碎片上，即 $X—Y \rightarrow X^{\cdot} + Y^{\cdot}$。异裂指碎裂 σ 键的两个电子归属于某一个碎片，即 $X—Y \rightarrow X^{:} + Y^{+}$。半异裂指碎裂离子化的 σ 键的一个电子转移，即 $X^{+} \cdot Y \rightarrow X^{\cdot} + Y^{+}$。需要注意的是在书写时，碎裂后的正电荷一般都在杂原子上，或在不饱和化合物的 π 键系统上。若正电荷位置不清楚时可用 $[\quad]^{\dagger}$、$[\quad]^{+}$ 表示，对复杂碎片离子也可用⌐†、⌐$^{+}$ 来表示。$\dagger$ 表示奇数电子离子，+ 表示偶数电子离子。⇂表示一个电子转移；↓表示一对电子转移。

2. 碎裂的引发机制

碎裂反应是通过分子离子 $M^{\dagger}$ 发生的，丢失电子将按 $n>\pi>\sigma$ 程序进行。

(1) α 碎裂　这种碎裂是由自由基的强烈的电子配对倾向引发的，称为自由基引发。例如含饱和杂原子化合物：



$$R'—CR_2—\overset{+\cdot}{Y}—R'' \xrightarrow{\alpha} R'^{\cdot} + CR_2=\overset{+}{Y}R'' \qquad (5.2.5)$$

α 碎裂的倾向与自由基处原子的给电子能力相关，其顺序为 N>S、O、不饱和键、烷基>Cl>Br>I。

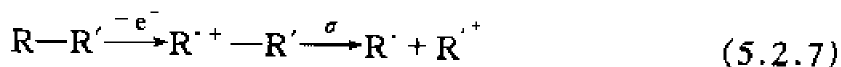
(2) i 碎裂　它由诱导效应，即正电荷引发发生碎裂。例如醚：



$$R—\overset{+\cdot}{O}—R \xrightarrow{i} R^{+} + {}^{\cdot}OR \qquad (5.2.6)$$

i 碎裂是一对电子发生转移，使原来带电荷位置发生转移。在 i 碎裂时顺序为卤素>O、S≫N、C。

(3) σ 碎裂　它发生在不含 O、N 等杂原子，或没有 π 键的化合物中，是由 σ 键形成正离子自由基时发生的碎裂。例如烷烃：



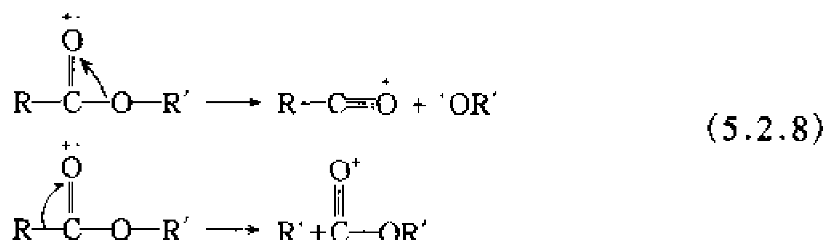
$$R—R' \xrightarrow{-e^{-}} R^{\cdot +}—R' \xrightarrow{\sigma} R^{\cdot} + R'^{+} \qquad (5.2.7)$$

化合物发生何种碎裂，实际上是碎裂反应的相互竞争，一般讲 α 碎裂重要性大于 i 碎裂。

3. 简单碎裂的一般规律

简单碎裂是指分子中仅断开一个化学键,碎裂反应的产物是分子中原来存在的结构。而对于如脂环化合物,需要两次开裂才能获得碎片的复杂结构不在本节讨论之中。

(1) 对于含杂原子的化合物,连接杂原子的 α－C 上的另一键发生碎裂,另一键相连的可以是 C,H 或其他杂原子,键断裂时,正电荷常在含杂原子一侧。例如式(5.2.5),又例如:



(5.2.8)

杂原子和碳原子以 σ,π 键相连的不饱和键,它们之间不能断开,只能进行式(5.2.8)碎裂。

杂原子和碳原子之间的单键断开,大多是烷基一侧带正电荷,例如式(5.2.6),又例如:



(5.2.9)

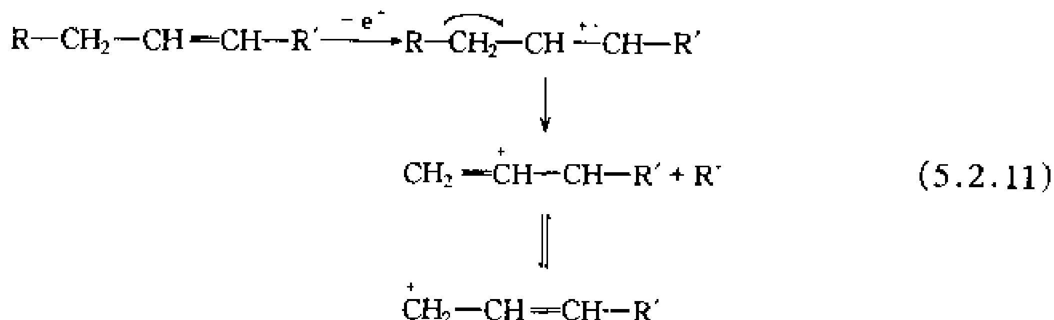
也可以在杂原子一侧带正电荷,例如:



(5.2.10)

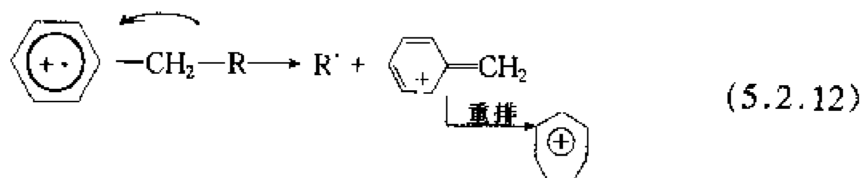
但这比较少见。

(2) 与碳原子不饱和键或苯环、杂芳环相连的 C—C 键易断裂。例如:



(5.2.11)

又例如:



(5.2.12)

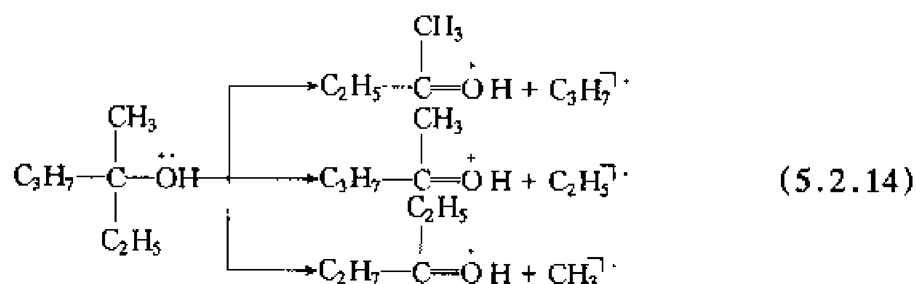
再例如：



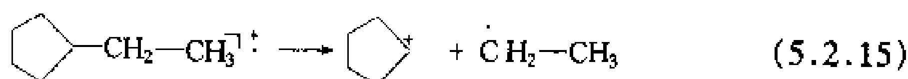
(3) 碳链分支处易碎裂，分支愈多，该处愈易断，即有下列稳定次序：



当某分支处有多种碎裂可能时，连接大基团处易碎裂。例如：



对于饱和环易在环与侧链处碎裂。例如：



4. 重排

重排涉及链的碎裂和新键的生成，产生原来化合物中不存在的结构单元。一些重要的重排反应有：

(1) 麦克拉佛特(McLafferty)重排 当不饱和基团及其 γ 碳上有氢原子存在时，氢原子经六元环的电子转移，发生此重排。通式表达如下：

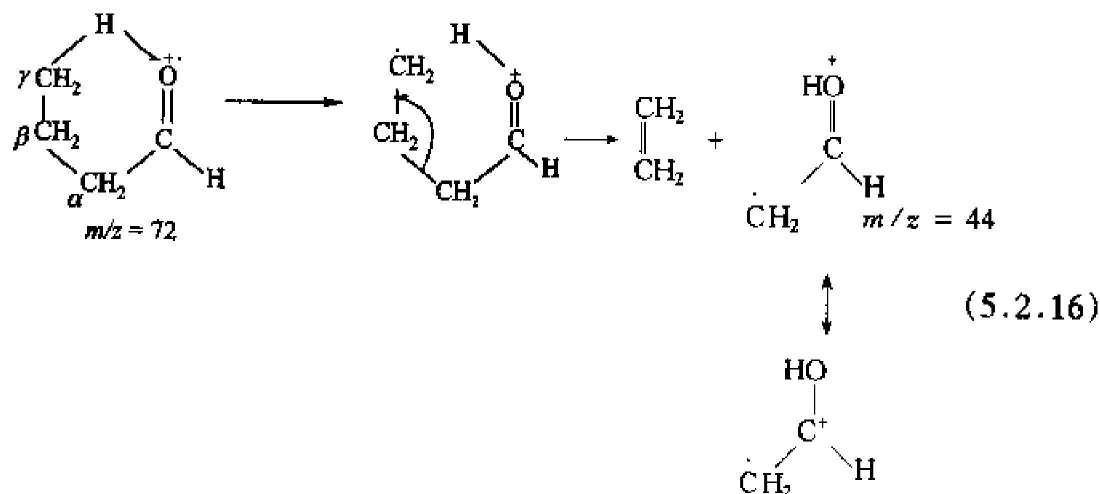
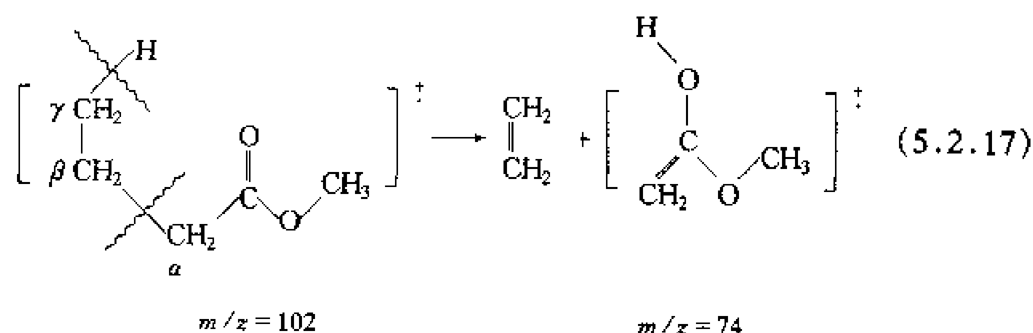


表 5.2.2 麦克拉佛特重排离子最低质量数

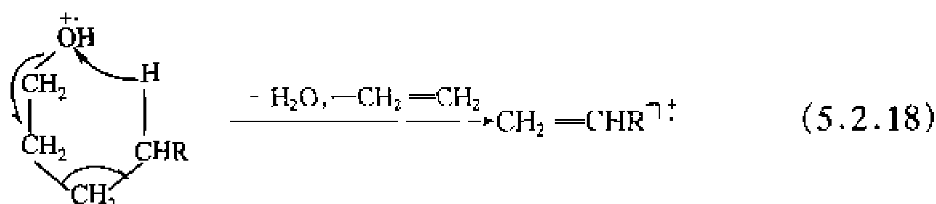
化合物	最小重排离子	最小碎片质量数	化合物	最小重排离子	最小碎片质量数
烯	$H_2\dot{C}-\overset{\cdot +}{C}H-CH_3$	42	羧酸酯	$\dot{C}H_2-C(=\overset{+}{O}H)-OCH_3$	74
烷基苯	$[C_6H_5(H)=CH_2 \cdot H]^{+}$ 或 $C_7H_7^{+}$（⊕）	92	甲酸酯	$\dot{O}-CH=\overset{+}{O}H$	46
醛	$\dot{C}H_2-C(=\overset{+}{O}H)-H$	44	酰胺	$H_2\dot{C}-C(=\overset{+}{O}H)-NH_2$	59
酮	$\dot{C}H_2-C(=\overset{+}{O}H)-CH_3$	58	腈	$H_2\dot{C}-C=NH$ 或 $H_2C=C=\ddot{N}$	41
羧酸	$\dot{C}H_2-C(=\overset{+}{O}H)-OH$	60	硝基化合物	$\dot{C}H_2-N(OH)=O$	61

如正丁酸甲酯,有典型的麦克拉佛特重排,其特点是 γ 氢转移至羰基氧原子上。



(2) 失去中性分子重排 烷基碎片离子可失去氢分子,如 $C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5^+ + H_2$。某些含杂原子的化合物,失去中性分子,如醇失水或失水及乙烯、卤化物失卤化氢、腈化合物失 HCN、硫醇失 H_2S。苯环衍生物也很容易失去中性小分子碎片,当取代基为—NO_2 可失去 NO、CO、NO_2;取代基为—NH_2、—CN 时可失去 HCN;取代基为—$NHCOCH_3$ 时可失去 C_2H_2O、HCN;取代基为—F 时可失去 C_2H_2;取代基为—OCH_3 时可失去 CH_2O、$CHO(CH_3)$;取代基为—OH 时可失去 CO、CHO;取代基为—SH 时可失去 CS、CHS(SH);取代基为—SCH_3 时可失去

CS、CH_2S、$SH(CH_3)$等。例如：



此外，还有如逆狄尔斯－阿尔德(Diels - Alder)重排反应，含饱和杂原子化合物通过四元环迁移失去乙烯的重排，见式(5.2.24)；羧酸酯的两氢原子重排，见式(5.2.3)；链状卤化物、胺、氰化物的成环重排，见式(5.2.2)等。重排要比化合物简单碎裂更复杂，而且无规律性，但了解重排反应将有利于对质谱的解析。

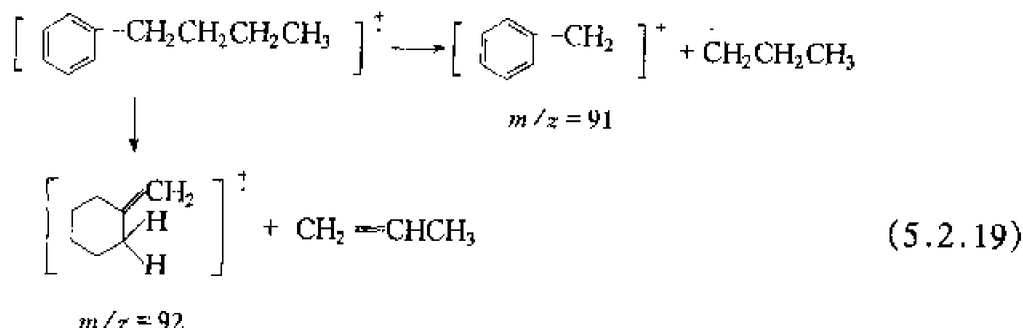
5. 常见有机化合物的碎裂

(1) 烃类

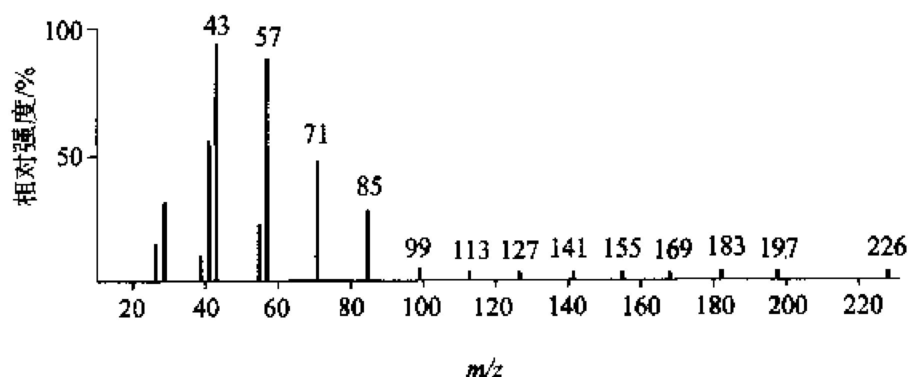
饱和脂肪烃：碎裂时生成一系列奇数质量峰 $m/z=15,29,43,57$ 等，并以 $C_3H_7^+$ 和 $C_4H_9^+$ 离子峰 $m/z=43$、57 最强。侧链将优先被碎裂。图 5.2.1 示出具有相同碳数烷的质谱图，质谱由一系列峰簇组成，它们的峰簇间隔和相对强度特征不同。显然它们都显示了弱的分子离子峰，$m/z=226$。但质量数低的下一个峰簇顶点，直链烷烃在 $M-29$，而甲基分支的烷烃在 $M-15$。分支的存在使(b)与(a)图有很大的不同。$m/z=85(M-C_{10})$的相对强度明显增高，分支处的碎裂，伴有失去单个氢原子倾向，(b)图中出现了较强的 $m/z=168$ 和 140 峰。

烯烃：碎裂形成的 $CH_2=CH\dot{C}H_2(m/z=41)$为基峰，并有明显的一系列 $41+14n(n=1,2,\cdots)$峰。例如图 5.2.2，当双键的 $\gamma-C$ 原子上有 H 时，可发生麦克拉佛特重排反应。

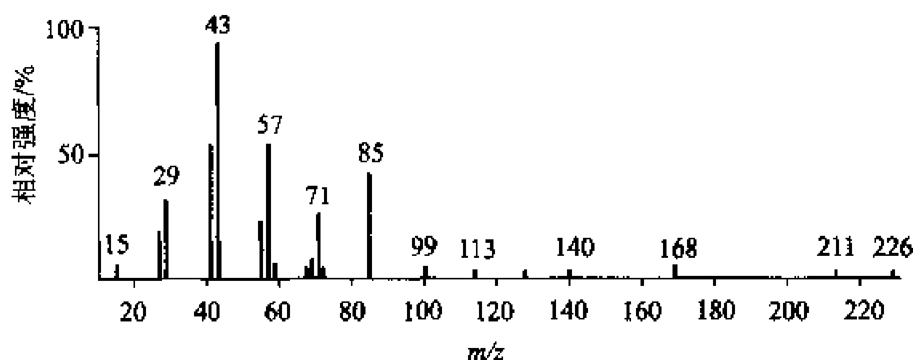
芳烃：产生的分子离子峰强。烷基芳烃中 $m/z=91(C_7H_7^+)$峰为基峰，芳环的 α 位上碳原子被取代，基峰变成 $91+14n$。当烷基碳数大于等于 3 时发生氢原子重排，且失去一个中性分子，成 $m/z=92$ 峰，如正丁基苯：



(2) 羟基化合物



(a)



(b)

图 5.2.1 相同碳原子的直链及侧链烷烃的质谱图

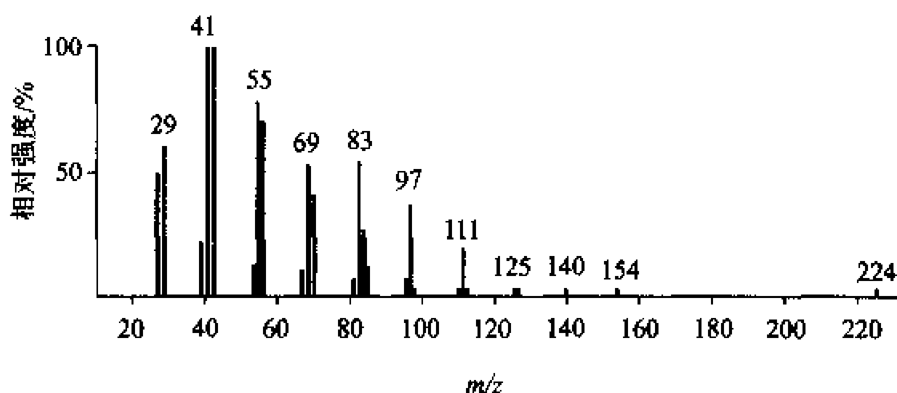


图 5.2.2 十六烯质谱图

脂肪醇:分子离子峰很弱或不存在,特别在长链脂肪醇中。出现$(M-18)^+$和$(M-46)^+$峰,由于失去一分子水(18),又伴随失去一分子乙烯(18+28)。脂肪醇往往发生 α 碎裂,较大体积的基团优先失去。如图 5.2.3 中,$m/z=224$ 为 $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ 分子离子失去一个分子水,$m/z=196$ 为再失去一分子乙烯。

酚和芳香醇:酚的分子离子峰很强。失去 CO 或 CHO 基团生成$(M-28)^+$或$(M-29)^+$质谱峰。甲基取代酚先失去一个甲基氢原子,再碎裂失去 CO 或

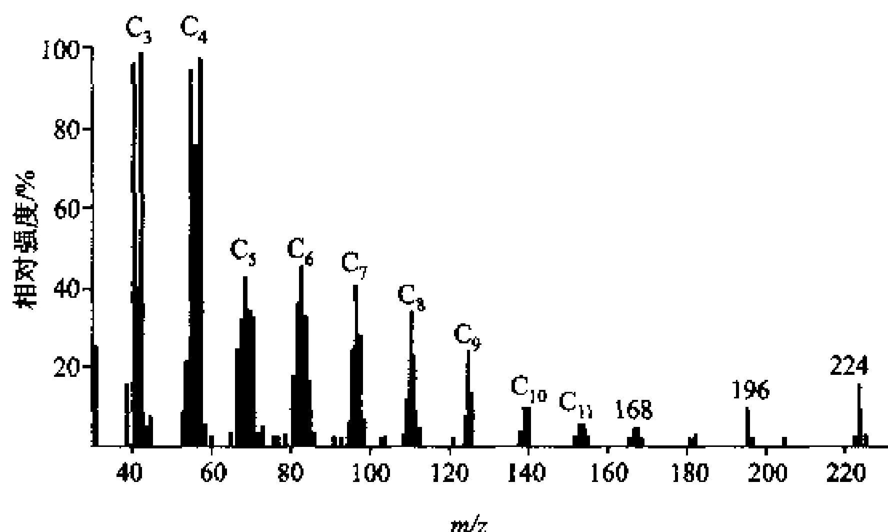
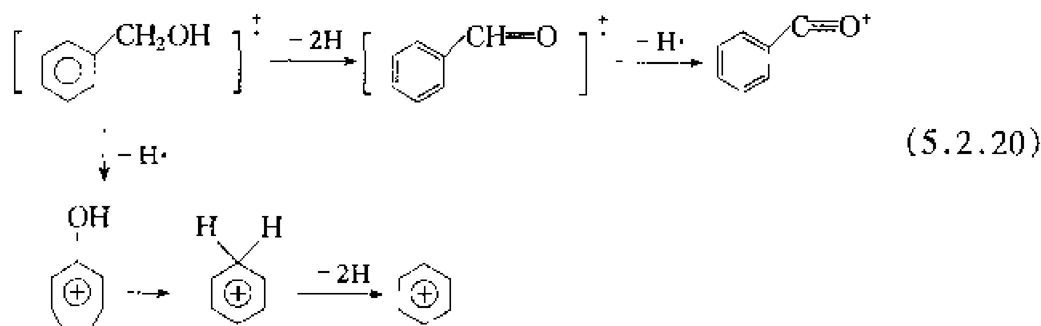


图 5.2.3 $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ 的质谱图

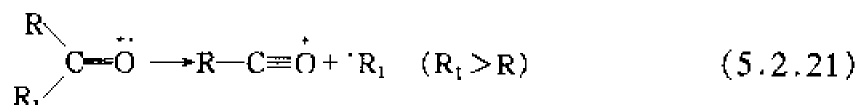
CHO;2－烷基取代酚常出现$(M-18)^+$峰。芳香醇的碎裂类似于烷基取代酚，同时也有$(M-2)^+$或$(M-3)^+$峰，例如苯甲醇。



(5.2.20)

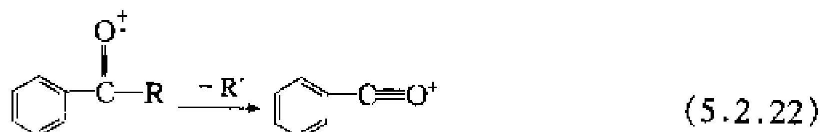
(3) 羰基化合物

酮类：分子离子峰强。α 碎裂，以失去较大烷基碎片的概率大。例如：



(5.2.21)

长链烷基基团碎裂产生$(43+14n)$系列碎片离子，发生麦克拉佛特重排。芳香酮有强的分子离子峰，其峰来自以下碎裂：

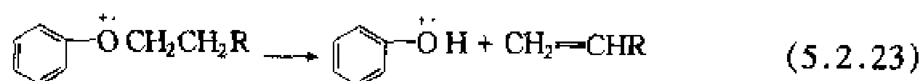


(5.2.22)

醛类：$C_1\sim C_3$ 醛中，发生稳定 CHO^+ 离子 $m/z=29$ 基峰，高碳直链醛会形成$(M-29)^+$峰，并有麦克拉佛特重排发生，形成 $44+nCH_2$ 系列峰。醛分子离子峰也会丢失水分子和乙烯分子。此外，芳香醛易生成苯甲酰正离子($m/z=$

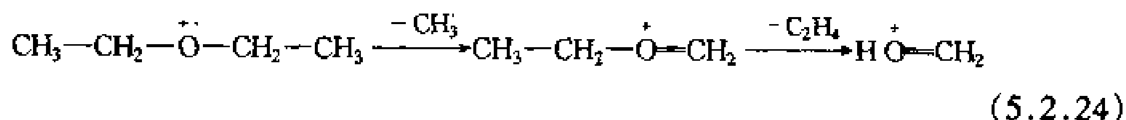
105)。

(4) 醚类 脂肪醚 α 碎裂形成 $45+14n(n=0,1,2,\cdots)$系列碎片峰。i 碎裂形成 $31+14n(n=0,1,2,\cdots)$系列碎片峰。芳醚的分子离子峰较强，较长烷基链的芳醚会断裂，例如：



(5.2.23)

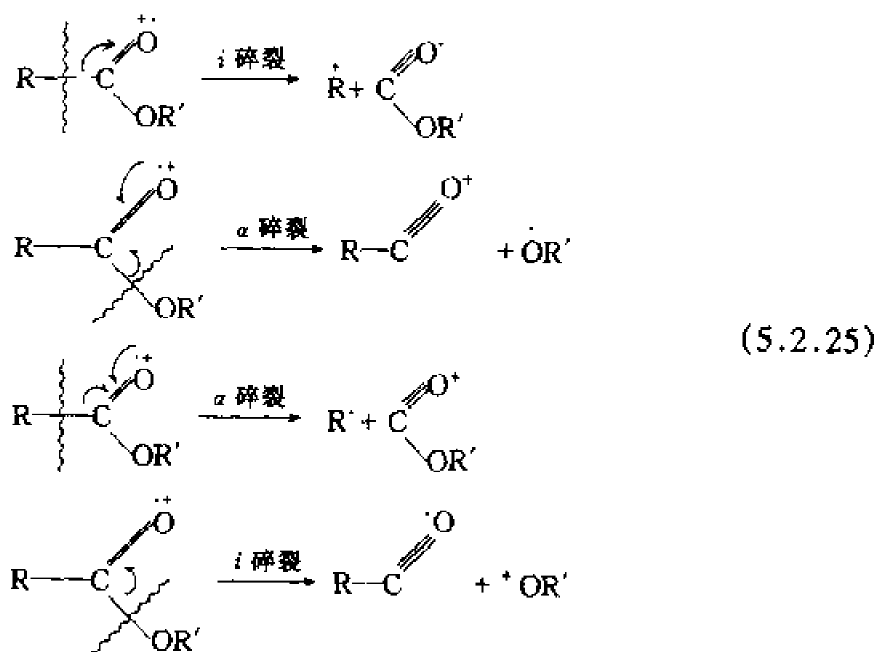
又例如：



(5.2.24)

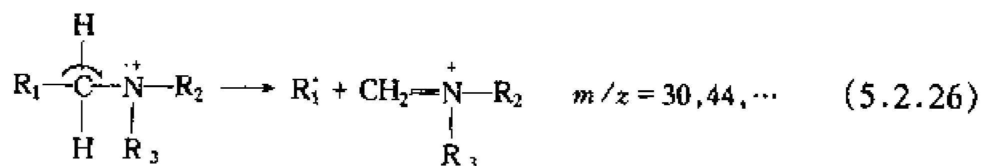
式中 $-CH_3^{\cdot}$ 是 α 碎裂结果，再通过四元环迁移发生脱乙烯的重排。

(5) 羧酸、酯和酰胺 有 γ 氢存在，最重要的碎裂方式是发生麦克拉佛特重排，一元羧酸一般有强的 $m/z=60$ 峰。还发生如 α、i 碎裂，例如酯：



(5.2.25)

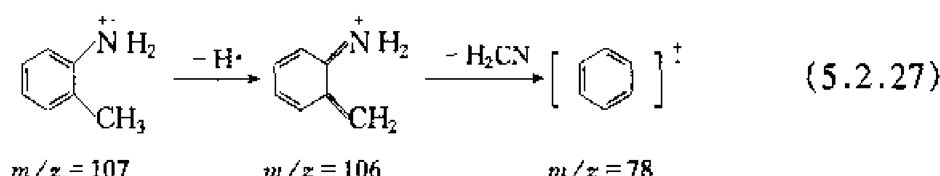
(6) 胺 相对于N原子的 α 与 β 位碳原子之间键断裂，即 α 碎裂产生基峰，最大R基团先碎裂，对伯胺 $R_2=R_3=H$，基峰 $m/z=30$。



(5.2.26)

仲胺、叔胺碎裂类似于醚。

芳香胺的分子离子峰强，烷基侧链的碎裂同脂肪胺，存在$(M-1)^+$是脱去氢的结果，脱 HCN、H_2CN 过程与苯酚脱 CO\CHO 相似，例如：



(5.2.27)

§5.3 质谱分析应用

5.3.1 有机质谱定性分析及图谱解析

质谱是有机纯物质鉴定的最有力的工具之一，包括相对分子质量测定、化学式确定及结构鉴定。

1. 相对分子质量的测定

用电子轰击质谱的一般情况下，离子质荷比的数值与该离子的质量数相等。分子离子是分子电离后并未碎裂的离子，是质谱测量中质量数最大的离子，质谱图中相应的分子离子峰应在谱图的最高质荷比处。因此，从分子离子峰的质荷比数据可以准确地确定其相对分子质量。此法对有机分子具有独特效果，比一般经典相对分子质量测定方法快而准确，且样品用量少。

但在实际判断质谱图的分子离子峰时，还应该注意到以下几点：

(1) 由于同位素的存在，质谱图上最高质荷比的离子峰不一定是分子离子峰，有机化合物分子常见元素并非以单一同位素组成，因此分子离子常以同位素簇形式出现在质谱图上。分子离子同位素峰簇中各峰的相对强度可用同位素丰度比来判断，有助于我们确定低质量同位素组成的分子离子的质荷比。

例如，CH_3Cl 由 C、H、Cl 三个元素构成，由于^{1}H 的同位素^{2}H 的天然丰度低(0.015%)，因此仅考虑^{12}C、^{13}C 及^{35}Cl、^{37}Cl，在该质谱的分子离子峰簇中，除$^{12}CH_3{}^{35}Cl$(M)离子峰外，还有$^{13}CH_3{}^{35}Cl$($M+1$)离子峰，$^{12}CH_3{}^{37}Cl$($M+2$)离子峰及$^{13}CH_3{}^{37}Cl$($M+3$)离子峰，彼此间的强度可由丰度比(见表 5.2.1)计算：

$M:M+1=1.00:0.011$(仅与^{12}C 和^{13}C 丰度有关)

$M:M+2=1.00:0.32$(仅与^{35}Cl 和^{37}Cl 丰度有关)

$(M+2):(M+3)=1.00:0.011$(仅与^{12}C 和^{13}C 丰度有关)

整理后有

$M:(M+1):(M+2):(M+3)=1.00:0.011:0.32:0.0035$

(2) 分子离子存在着合理的中性碎片(小分子和自由基)损失，是判断分子离子峰的最重要依据。质谱图上不可能出现 $M-3$ 至 $M-14$ 及 $M-20$ 至 $M-25$ 范围内的碎片峰，若出现，则 M 不可能是分子离子峰。因此分子离子不可能碎裂两个以上的氢原子或小于甲基的基团，同时有机分子中也不含有质量数在 20～25 之间的基团。

(3) 分子离子峰的质量数要符合“氮律”，不符合氮律就不是分子离子峰。

氮律，也称氮规律。表述如下：当分子中不含氮或含偶数个氮原子时，分子离子峰的 m/z 值为偶数，即该化合物的相对分子质量为偶数；当分子中含有奇数个氮原子时，分子离子峰的 m/z 值为奇数，即该化合物的相对分子质量为奇数。之所以有上述规律，主要是由于有机化合物中除氮以外，其他元素的主要同位素的相对原子质量和化合价（奇数化合价：^{1}H、^{31}P、^{19}F、^{35}Cl、^{79}Br；偶数化合价 ^{12}C、^{16}O、^{32}S），同为奇数或同为偶数。

(4) 分子离子的稳定性与分子结构有关，而稳定性愈好，获得分子离子峰的强度大。一般稳定性顺序为：芳香环＞共轭烯链＞脂环化合物＞某些含硫化合物＞无分支直链烷烃类＞硫醇＞酮＞胺＞酯＞醚＞羧酸＞多分支烷烃类＞醇。相对分子质量较大的脂肪族醇、胺、亚硝酸酯、硝酸酯等化合物，以及高分支链化合物没有分子离子峰。但实际情况复杂，例外很多。

如果未能出现分子离子峰，可以把电子轰击源常规操作使用 70 eV 电子能量降低，也可通过改变离子源的类型，采用软电离技术，或者通过制备衍生物等方法，求得相对分子质量。

(5) 要注意某些有机化合物产生质子化分子离子 $(M+H)^{+}$ 峰，如醚、酯、胺、酰胺、腈化物、氨基酸酯和胺醇等分子离子峰不稳定，可能会捕获质子，形成较强的 $(M+H)^{+}$ 峰；也会产生去质子分子离子 $(M-H)^{+}$ 峰，如芳醛、某些醇和含氮化合物；也会产生缔合离子峰。

2. 分子式的确定

有机化合物的分子式，可通过高分辨质谱仪的测量来确定。若以 ^{12}C 的相对原子质量 12.000000 作基准，则 ^{1}H 为 1.007825，^{14}N 为 14.003074，^{16}O 为 15.994915。对于 $C_{11}H_{20}N_{6}O_{4}$ 和 $C_{12}H_{20}N_{4}O_{5}$ 两者的相对分子质量依次为 300.154592 和 300.143359，仅相差 0.011233。低分辨质谱仪无法区别，用一台高分辨率 R 为 27000 的质谱仪就可区别出其不同。因此可将高分辨质谱仪测得相对分子质量，与质谱的相对分子质量 Beynon 表查对，确定分子式。现代质谱仪带有计算机系统，可以给出分子离子及重要的碎片离子的元素组成式。

在低分辨的质谱仪上，可以用同位素相对丰度法推出其分子式。对于相对分子质量较小，分子离子峰较强的化合物，用质谱法测得分子离子峰 M 及其分子离子的同位素峰 $(M+1)$、$(M+2)$ 的相对强度，求算出相对强度的 $(M+1)/M$ 和 $(M+2)/M$ 比值，即分子离子的同位素相对丰度数据，通过相对分子质量及同位素相对丰度值，查阅 Beynon“质量和同位素丰度表”，见表 5.3.1，确定化合物分子式。表 5.3.1 列出了按化学式标出相对分子质量顺序，列出了含 C、H、O、N 的各种组合。**需要注意的是该表只适用于 C,H,O 和 N 的化合物，并以分子离子峰为 100 标出同位素的相对丰度值。**

现举例说明，例如某一化合物在质谱图上的分子离子峰 $m/z=206(M)$，相对强度为 25.90%；同位素峰 $m/z=207(M+1)$，相对强度为 3.24%；$m/z=208(M+2)$，相对强度为 2.48%。试确定其化学式。

对上述问题首先要判别除含 C,H,O 和 N 外是否还有其他元素。方法是将质谱图的相对强度数据转换成以分子离子峰为标准的同位素丰度，即 206(M)为 100 时，则 207($M+1$)为 12.51，208($M+2$)为 9.58。有 $(M+2)/M=0.0958$，查表 5.2.1 可得出在此化学式中不可能存在 Cl 和 Br 元素，而有可能存在两个 S。

第二步是扣除 S 原子贡献后的同位素丰度值：$9.58-2\times4.44=0.70(M+2)$；$12.51-2\times0.82=10.87(M+1)$。修正后的相对分子质量 $206-2\times32=142$。

再后查 Beynon 表（表 5.3.1）。根据"氮律"可排除一些分子式，最后找到 $C_{10}H_6O$ 数值与修正值最接近。因此某化合物的最可能化学式为 $C_{10}H_6OS_2$。

表 5.3.1 质量和同位素丰度表（节选）

	$M+1$	$M+2$	相对分子质量
141			
$C_4HN_2O_4$	5.26	0.92	140.9936
$C_4H_3N_3O_3$	5.63	0.73	141.0175
…	…	…	…
142			
$C_4H_2N_2O_4$	5.27	0.92	142.0014
…	…	…	…
$C_9H_6N_2$	10.58	0.51	142.0532
$C_{10}H_{12}$	11.16	0.56	142.1722
$C_{10}H_6O$	10.94	0.74	142.0419
$C_{10}H_6N$	11.32	0.58	142.0657
$C_{11}H_{10}$	12.05	0.66	142.0783

3. 结构的鉴定

有机纯物质的结构鉴定是质谱最成功的应用领域。一种方法是将质谱图与相同条件下获得的已知物质的标准图谱比较来确认样品分子的结构。

另一种方法是通过对质谱图的各碎片离子、亚稳离子、分子离子的化学式，质荷比及相对峰高等信息，根据各类化合物的断裂规律，找出各碎片离子形成的过程，拼出整个分子结构。对照其他分析方法，最终获得可靠结构式。

在获得化合物的相对分子质量和化学式后，可按下列程序解析质谱。

(1) 化学式计算饱和度。

(2) 从分子离子峰相对于其他峰的强度，整个谱图碎片离子峰的多少，低质量端的碎片离子系列等可对化合物的结构类型提供线索。如芳香化合物分子离子峰较强，碎片峰少。

(3) 注意分子离子峰与高质量数碎片离子峰以及碎片离子峰之间的 m/z 的差值。找到分子离子峰可能脱掉的碎片或中性分子，以此推测分子结构和断裂的类型。

(4) 注意谱图上存在的那些重要离子，特别是奇电子离子，其质量数符合氮律，它们的出现意味着分子中发生重排或消去反应，这对推断结构有重要意义。

(5) 若有亚稳峰存在，利用 $m^* = (m_2)^2/m_1$ 的关系式，找出 m_1 和 m_2，并推断 $M_1 \rightarrow M_2$ 的碎裂过程。

(6) 按多种可能方式，连接已知的结构碎片及剩余的结构碎片，提出可能结构式。

需注意的是，对小相对分子质量、结构较简单的化合物，仅靠质谱数据有可能推出结构；对相对分子质量较大的化合物结构，必须依靠几种谱图的综合分析。表 5.3.2 和表 5.3.3 给出质谱中常见碎片的结构和质量数。

表 5.3.2 从分子离子脱去的常见碎片的质量数

质量数	碎片(自由基或中性分子)	质量数	碎片(自由基或中性分子)
15	$\cdot CH_3$	45	$CH_3CH_2O\cdot$
17	$\cdot OH$	46	$CH_3CH_2OH, NO_2, (H_2O+CH_2{=}CH_2)$
18	H_2O	47	$CH_3S\cdot$
26	$CH{\equiv}CH, \cdot C{\equiv}N$	48	CH_3SH
27	$CH_2{=}CH\cdot, HC{\equiv}N$	49	$\cdot CH_2Cl$
28	$CH_2{=}CH_2, CO$	54	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
29	$CH_3CH_2\cdot, \cdot CHO$	55	$\cdot CH{=}CHCHCH_3$
30	$NH_2CH_2\cdot, CH_2O, NO$	56	$CH_2{=}CHCH_2CH_3$
31	$\cdot OCH_3, \cdot CH_2OH, CH_3NH_2$	57	$\cdot C_4H_9$
32	CH_3OH	59	$CH_3O\dot{C}{=}O, CH_3CONH_2$
33	$HS\cdot, (\cdot CH_3+H_2O)$	60	C_3H_7OH
34	H_2S	61	$CH_3CH_2S\cdot$
35	$Cl\cdot$	62	$(H_2S+CH_2{=}CH_2)$
36	HCl	64	CH_3CH_2Cl
40	$CH_3C{\equiv}CH$	68	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$
41	$CH_2{=}CHCH_3, CH_2{=}C{=}O$	71	$\cdot C_5H_{11}$
43	$C_3H_7\cdot, CH_3CO\cdot, CH_2{=}CH{-}O\cdot$	73	$CH_3CH_2O\dot{C}{=}O$
44	$CH_2{=}CHOH, CO_2$		

例如分析图 5.3.1 未知有机物质谱图，由碎片离子的断裂规律，确定有机物分于的组成和结构。

表 5.3.3 常见碎片离子

m/z	离子
15	CH_3^+
18	$H_2O^{+\cdot}$
26	$C_2H_2^{+\cdot}$
27	$C_2H_3^+$
28	$CO^{+\cdot}, C_2H_4^{+\cdot}, N_2^{+\cdot}$
29	$CHO^+, C_2H_5^+$
30	$CH_2{=}NH_2$
31	$CH_2{=}O^+H$
36/38(3:1)	$HCl^{+\cdot}$
39	$C_3H_3^+$
40	$C_3H_4^{+\cdot}$
41	$C_3H_5^+$
42	$C_2H_2O^{+\cdot}, C_3H_6^{+\cdot}$
43	$CH_3CO^+, C_3H_7^+$
44	$C_2H_6N^+, O{=}C{=}N^+H_2$
44	$CO_2^{+\cdot}, C_3H_8^{+\cdot}$
44	$CH_2{=}CH(OH)^{+\cdot}$
45	$CH_2{=}O^+CH_3$
	$CH_3CH{=}\overset{+}{O}H$
47	$CH_2{=}S^+H$
49/51(3:1)	CH_2Cl^+
50	$C_4H_2^{+\cdot}$
51	$C_4H_3^+$
55	$C_4H_7^+$
56	$C_4H_8^{+\cdot}$
57	$C_4H_9^+, C_2H_5CO^+$
58	$CH_2{=}C(OH)CH_3^{+\cdot}$
	$C_3H_8N^+$
59	$COOCH_3^+$
	$CH_2{=}C(OH)NH_2^{+\cdot}$
	$C_2H_5CH{=}O^+H$
	$CH_2{=}O^+{-}C_2H_5$
60	$CH_2{=}C(OH)OH^{+\cdot}$
61	$CH_3CO(OH_2)^+$
	$CH_2CH_2SH^+$
66	$H_2S_2^{+\cdot}$
68	$CH_2CH_2CH_2CN^{+\cdot}$
69	CF_3^+
69	$C_5H_9^+$
70	$C_5H_{10}^{+\cdot}$
71	$C_5H_{11}^+, C_3H_7CO^+$
72	$CH_2{=}C(OH)C_2H_5^{+\cdot}$
	$C_3H_7CH{=}N^+H_2$
73	$C_4H_9O^+$
	$COOC_2H_5^+$
	$(CH_3)_3Si^+$
74	$CH_2{=}C(OH)OCH_3^{+\cdot}$
75	$(CH_3)_2Si{=}O^+H$
	$C_2H_5CO(OH_2)^+$
76	$C_6H_4^{+\cdot}$
77	$C_6H_5^+$
78	$C_6H_6^{+\cdot}$
79	$C_6H_7^+$
79/81(1:1)	Br^+
80/82(1:1)	$HBr^{+\cdot}$
80	$C_5H_9N^+$
81	$C_5H_5O^+$
83/85/87(9:6:1)	$HCCl_2^+$
85	$C_6H_{13}^+, C_4H_9CO^+$
	(+) O , O=O 86
	$CH_2{=}C(OH)C_3H_7^{+\cdot}$
	$C_4H_9CH{=}\overset{+}{N}H_2$
87	$CH_2{=}CH\overset{+OH}{C}(OCH_3)$
91	$C_7H_7^+$
92	$C_7H_8^{+\cdot}, C_6H_6N^+$
91/93(3:1)	(+) Cl
93/95(1:1)	CH_2Br^+
94	$C_6H_6O^{+\cdot}$, C=O⁺ N H
95	$C_6H_7O^+$, C=O⁺ O
97	$C_5H_5S^+$
99	O⁺ O , O⁺ O
105	$C_6H_5CO^+, C_8H_9^+$
106	$C_7H_8N^+$
107	$C_7H_7O^+$
107/109(1:1)	$C_2H_4Br^+$
111	C=O⁺ S
121	$C_8H_9O^+$
122	$C_6H_5COOH^+$
123	$C_6H_5COOH_2^+$
127	I^+
128	HI^+
135/137(1:1)	(+) Br
130	$C_9H_8N^+$
141	CH_2I^+
147	$(CH_3)_2Si{=}\overset{+}{O}{-}Si(CH_3)_3$
149	CO O⁺H CO
160	$C_{10}H_{10}NO^+$
190	$C_{11}H_{12}NO_2^+$

谱图中有四对强度接近，质量数相差 2 的离子双峰(I)，(II)，(III)，(IV)，表明含有一对溴原子的同位素^{79}Br、^{81}Br 丰度接近。$m/z=164$ 峰为分子离子峰，扣除^{79}Br 的相对原子质量的分子离子为 $m/z=85$ 峰，相应于只含有 C 和 H 碎

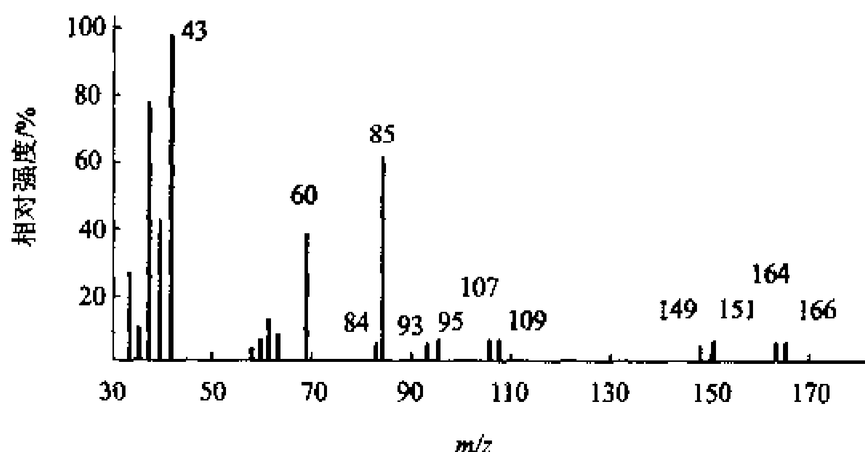
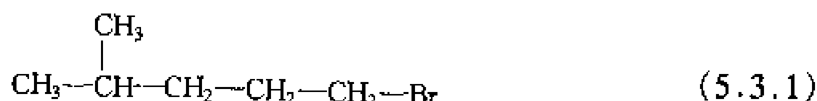


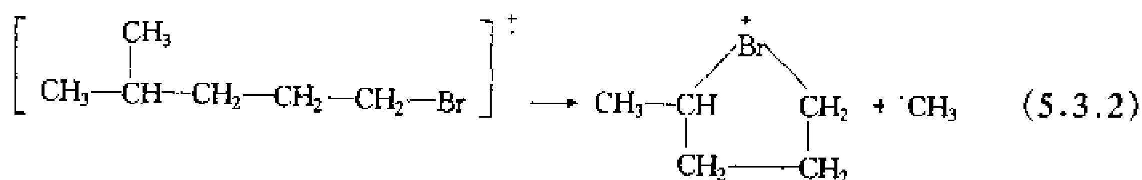
图 5.3.1 未知有机物质谱图

片 $C_6H_{13}^+$。$m/z=93$、107 峰分别为 $^+CH_2Br$、$^+CH_2CH_2Br$。基峰 $m/z=43$ 表明有异丙基的碎裂。该溴烷基的结构为：



$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-Br \tag{5.3.1}$$

质谱图中 $m/z=84$ 峰是分子离子失去 HBr 后的碎片，$m/z=69$ 峰是上面碎片进而失去甲基的结果。$m/z=149$ 峰是分子离子碎裂甲基而产生的：



(5.3.2)

5.3.2 质谱的定量分析

质谱的定量分析是建立在质谱检测的离子流强度与离子数目成正比的基础上的，并通过未知样品与标准样品比较，以间接方法测定其含量。

1. 同位素的测量

质谱用于同位素的测量，推动了早期质谱的发展。当今对稳定同位素的测量不再是单纯的元素分析，而是测定标记同位素的量，常用的方法是质谱法。在有机化学及生命化学领域中，采用同位素标记的方法研究化学机理及动力学过程是非常好的手段。此外，应用同位素的质谱分析推测地质年代，确定陨石、月球物质的同位素丰度，测定核燃料生产中消耗 ^{235}U 的浓度，测定矿渣核废水中的痕量铀等。

2. 无机物痕量分析

质谱法可以分析无机物样品，它能分析周期表中几乎所有的元素，其相对灵

敏度，即可同时检测低含量组分与高含量组分之比，可达 10^{-9}，已成为金属合金、矿物等无机痕量分析的重要方法。

早期的无机质谱分析使用火花离子源，它的稳定性差，影响了测定的重现性。火花离子源产生离子的动能范围大，需用双聚焦质谱仪。它不仅价格昂贵，而且操作使用复杂，难以广泛使用。

20 世纪 80 年代，电感耦合等离子源(ICP)引入质谱后，克服了火花源质谱的缺点。使其在无机物痕量分析应用方面的特点得以充分展现。

ICP 质谱仪由 ICP 源与质谱仪两部分构成。离子源与 ICP 原子发射光谱基本相同，样品溶液经过雾化由载气(Ar)送入 ICP 炬焰中，通过去溶剂、电离后，经离子提取系统，接口部件与四极滤质器或磁质量分析器相连，获得质谱图。

当实验条件一定时，对于一定 m/z 质谱峰面积 S 与样品相应离子的浓度 c 有正比关系：

$$S = kc \tag{5.3.3}$$

式中 k 为常数，它与样品的雾化率、被测元素在炬焰中的电离率、离子提取系统的萃取率、离子的加速电压等实验条件相关。式(5.3.4)便是质谱定量的基本关系式，通过与标准样品比较的办法，便可求得未知样品中元素的含量。

ICP－MS 近 20 年来的发展，已在环境样品中的超痕量分析、金属材料分析、地球化学样品分析、生物样品中的微量元素的形态分析等等方面得到很好的应用。

3. 混合物定量分析

利用质谱峰可进行各种混合物组分分析。在分析过程中，保持质谱的总离子流恒定，记录样品和样品中所含组分标样的质谱图，选择混合物中每一组分的共有的峰。假定样品的峰高为各组分在这个特定峰的峰高之和，有

$$\sum_{i=1}^{l} H_i = \sum_{i=1}^{l} \sum_{j=1}^{n} h_{ij} c_j \tag{5.3.4}$$

式中 H 为混合组分在质谱图上某一 m/z 处的峰高，h 为单一组分在某一 m/z 处的峰高，c 为某一组分的浓度，i 为指定 m/z 的质谱峰位置序号$(1,2,\cdots,l)$，j 为混合物中组分的序号$(1,2,\cdots,n)$，并有 $l > n$。通过多组分标样，求解出 h_{ij} 值，再测定未知样品质谱图的 H_i，求得未知样品中的各组分浓度。

在早期质谱定量分析中，将这个方法应用于石油工业中挥发性烷烃的各组分测定。由于多组分分析费时费力，易引入计算和测量误差，现在一般均用色谱分离后再引入质谱仪中分析。

§5.4 质谱的联用技术

质谱法对纯的未知有机物进行定性是十分有效的。但当样品复杂时,则给定性带来了困难。而色谱法对复杂样品的有机物是一种十分有效的分离手段,但其定性分析比较困难。若把两者结合起来,发挥各自的优点,可有效地对复杂有机化合物进行定性和定量分析。

把两种和多种方法结合起来的技术称为联用技术。质谱的联用技术主要有气相色谱-质谱(GC-MS),液相色谱-质谱(LC-MS),毛细管电泳-质谱(CZE-MS)和串联质谱(MS-MS)等,联用技术中的关键点是如何解决两者相连的接口,以由信息量加大以后的数据的高速获取和贮存问题。本节将重点讨论一些联用技术的接口。

5.4.1 色谱-质谱联用

1. 气相色谱-质谱(GC-MS)

1957年霍尔姆斯(Holmes J C)等首先实现了质谱和气相色谱联用,近40年来,由于色谱、质谱、计算机技术的发展,使GC-MS日趋完善,已成了一种常用技术。

GC-MS联用是联用技术中困难较少的一种。在气相色谱和质谱两种技术之间,许多操作特性比较一致,即在气相、灵敏度、扫描时间匹配、连续流动、温度匹配等方面都较适应。最大的差异在于工作气压。

根据色谱柱、质谱仪离子源类型和它们的操作条件,以及真空系统的效率,GC-MS接口可采用色谱柱后流出直接连接和通过分子分离器连接两种方式。

对于电子轰击离子源,采用大功率的差动泵抽真空系统,特别适合于毛细管色谱柱的直接联用。当使用填充柱,或毛细管色谱柱采用较小功率抽真空系统质谱仪连接时,需用分子分离器接口,见图5.4.1。分子分离器的目的是分离载气和样品,使之适应质谱高真空的要求,并使样品组分得到浓缩和富集。它主要有微孔玻璃式、半透膜式和喷射式等类型。

在喷射式分子分离器中,从GC来的载气He及样品分子经同轴收缩型喷嘴加速喷射入真空腔中,较大质量的样品分子在惯性作用下继续直线运动进入捕捉器后流入质谱仪。由于扩散速率与相对分子质量的平方根成反比,因此质量较小的载气扩散速率大,被真空泵抽走。这样便达到了分离载气,富集组分的目的。为了提高效率,可使用多级喷射。这样有50%以上的样品被浓缩进入离子源,压力则由10^5Pa降至10^{-2}Pa。

质谱仪的离子源出口狭缝处设有总离子流强度检测器,截取部分总离子流

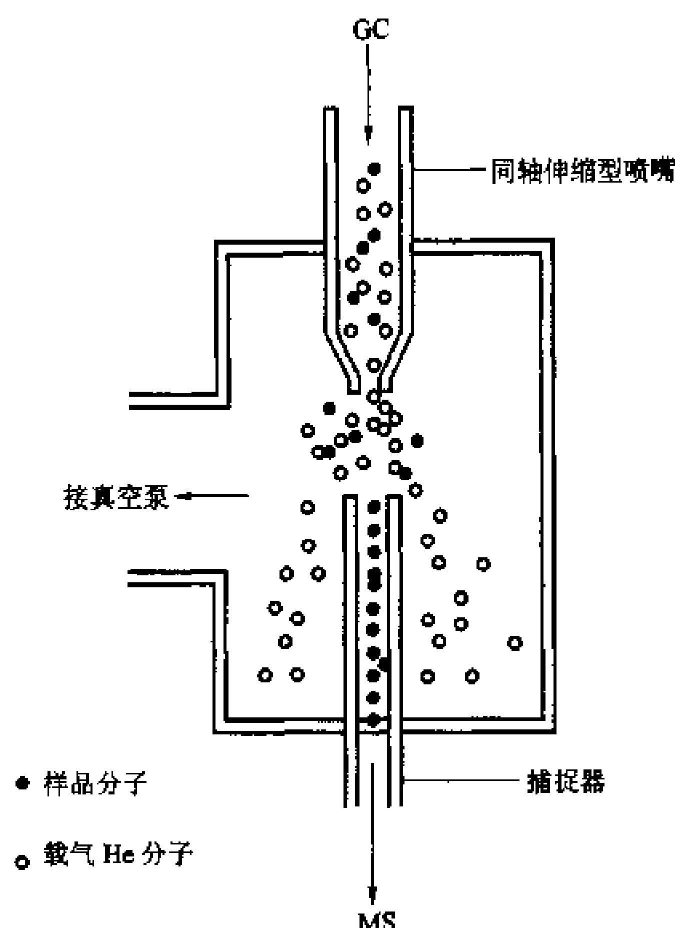


图 5.4.1 喷射式分子分离接口原理

信号。在 GC－MS 测定过程中，没有组分流出时，检测到的总离子流强度很低；当有组分流出时，离子流强度明显增加，形成了组分峰。因此总离子流强度与时间的变化曲线，就是混合物的色谱图，称为总离子流色谱图。当某一组分出现时，同时开启质谱仪开始扫描，获得该组分的质谱图。依据质谱图提供的信息可推断该组分结构。与 GC 相似，总离子流图中的峰面积或峰高可以用作定量分析的依据，同时还得到了保留时间的信息。

与色谱仪相联接的质谱仪可以使用多种质量分析器，其中以四极滤质器和离子阱检测应用较多。

GC－MS 已得到极为广泛的应用，如环境污染物的分析，药物的分析，食品添加剂的分析等。GC－MS 还是兴奋剂鉴定及毒品鉴定的有力工具。

2. 液相色谱－质谱(LC－MS)

对于分离分析挥发性低、热稳定性差的有机化合物，应用 GC 便发生了困难。高效液相色谱(HPLC)分离样品是在液相状态下进行的，其应用不受沸点限制，能对热稳定性差的样品进行分离分析。然而 HPLC 的定性能力也很弱，因此 LC－MS 联用的方法显得非常有意义了。

液相色谱仪和质谱仪相连，需要解决两方面的问题：其一是液相色谱流动相对质谱工作条件的影响；其二是质谱离子源区域温度对液相色谱分析样品的影响。为此可采用两个途径：一是研究一种接口以协调 LC 和 MS 的不同要求；二是改进液相色谱技术，如微型柱，减少流动相的量，和改进质谱的离子化方法，使它们两者之间逐渐靠近。

20 世纪 80 年代以前公认的 LC－MS 较好接口是传送带式接口，即将流动液滴到一条传送带上，经加热除去溶剂，进入真空系统后再离解检测。现在广泛应用热喷雾和离子喷雾技术。

热喷雾接口结构示意见图 5.4.2。高效液相色谱柱流出液，通过加热至高温的不锈钢毛细管，温度控制使溶液达到毛细管出口前 2～3 mm 时开始蒸发，靠高速空气或氮气的喷射使液滴的雾状射流从毛细管口喷出，再经过通道进一步加热汽化后，进入大气压下化学电离源反应区电离，样品离子再进入质谱仪分析。此接口对热不稳定化合物的分析不适用。

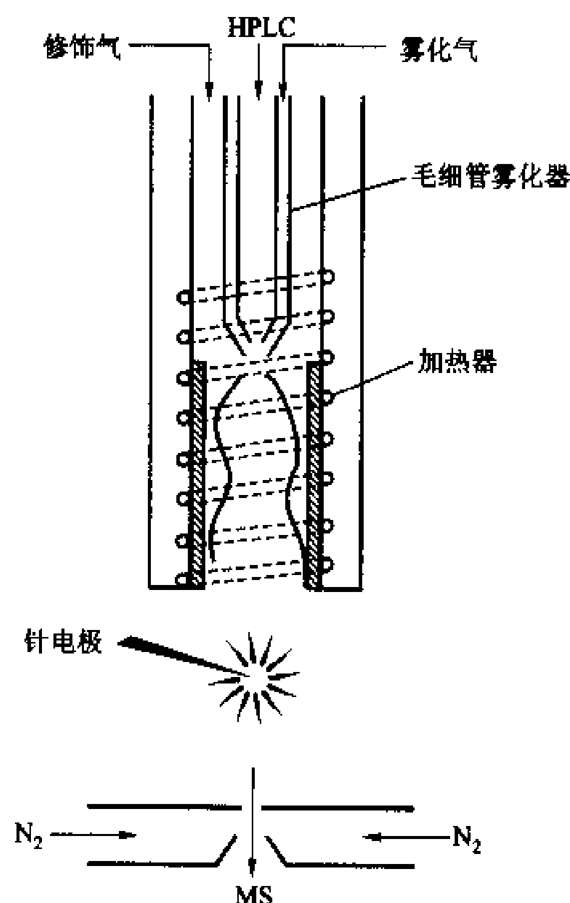


图 5.4.2 热喷雾型接口原理图

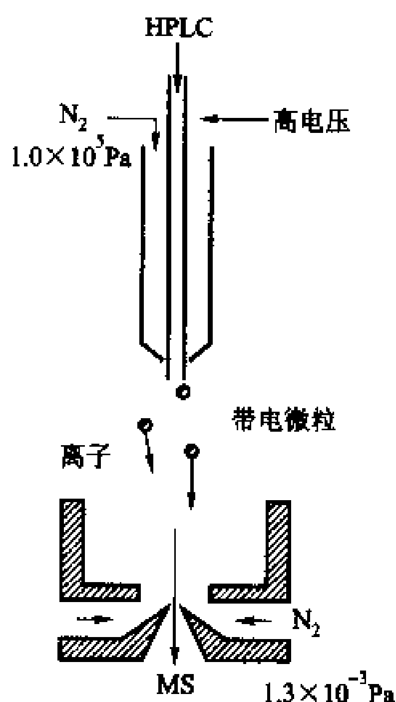


图 5.4.3 离子喷雾型接口原理图

离子喷雾型接口结构示意图见图 5.4.3。被分析样品液体进入一个带有高电压的喷雾器，形成带有高电荷微滴的雾，微滴蒸发时，经过低能量的转移过程，形成一个或多个电荷离子，进入质谱仪分析。这个接口可使高极性、相对分子质

量大的生物分子产生准分子离子及多电荷离子。可用于大分子的相对分子质量的测定。这个技术在生物物质分析方面引起了人们的注意。

5.4.2 质谱-质谱联用(MS-MS)

MS-MS是质谱法的重要联用技术。在方法上可以分为离子串联质谱分析和母离子串联质谱分析。

将两台质谱仪串联起来,犹如GC-MS或LC-MS,第一台质谱仪用于分离复杂样品中各组分的分子离子,随后依次进入第二台质谱仪,产生这些分子离子的碎片质谱。第一台质谱仪适用软电离技术,如使用化学电离源,使产生的离子大部分为分子离子或质子化分子离子。随后将其导入碰撞室,与碰撞室中的He分子在$10^{-2}\sim10^{-1}$Pa压力下碰撞,产生类似电子轰击源产生的碎片,其后进入第二质谱仪进行扫描。这种应用方法称为离子串联质谱分析。

若在MS-MS中,第二台质谱仪用于对指定的子离子进行监测,而第一质谱仪进行扫描。此法可以鉴定产生相同子离子的一类化合物。如分析精制煤中的烷基酚类组分时,可将第二质谱设在子离子 $HO-C_6H_4-CH_2^+$ ($m/z=107$)上,而在质谱仪上进行母离子的扫描。这便是母离子串联质谱分析。

各种质量分析器都可以用于串联质谱。串联质谱法起到GC-MS,LC-MS类似的作用,工作效率高。目前更多地用于与GC和LC相连,形成GC-MS-MS或LC-MS-MS,在生命科学和环境科学中有很好的应用。此外MS-MS也用于反应动力学研究。

习 题

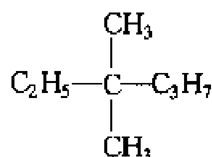
1. 质谱仪器有哪些主要部件组成?它们的作用是什么?
2. 试述电子轰击电离源的工作原理以及优缺点。
3. 比较化学电离源、快原子轰击电离源、激光解吸电离源的工作原理及特点。
4. 质谱仪的质量分析器有哪些主要类型?比较它们的工作原理及特点。
5. 比较光电倍增管和电子倍增器的异同点。
6. 有机化合物在电子轰击电离源轰击下,会产生哪些类型的离子?其相应的离子峰在谱图解析中各起什么作用?
7. 试述有机化合物简单碎裂的类型。它们的引发因素是什么?又有何种碎裂特征?
8. 区别简单碎裂和重排,各举一例说明。
9. 试述GC-MS,LC-MS联用的关键技术是什么?各举一例说明之。
10. 如今要开展生物大分子方面的分析工作,你认为应配置一套怎样的质谱系统(各主要部件采用何种类型结构组合)才是最佳的选择?简单说明理由。
11. 有机化合物$C_6H_4N_2O_4$(A)和$C_{12}H_{24}$(B),它们的M均为168,计算$\frac{M+1}{M}$的相对强度

比值？

12. 在 CH_3SH 中硫同位素作出怎样的贡献？所作贡献的相对强度怎样？

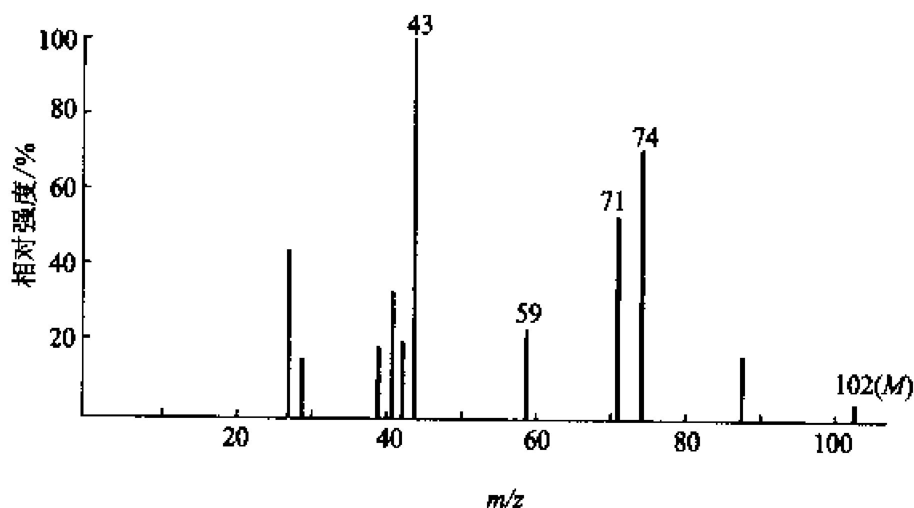
13. 化合物 CH_3CH_2Br,其分子离子的同位素峰簇,有多少个峰组成？估算各峰的强度？(以分子离子峰强度为 100)从中可归纳出含 Br 化合物的特征是什么？

14. 下列化合物在质谱图上有几种碎片离子峰？何者强度最大？

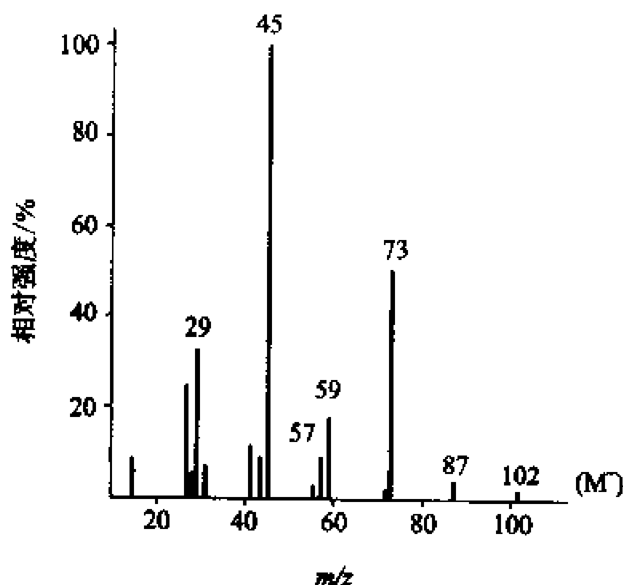


15. 比较正十六烷[图 5.2.1(a)]和 5－甲基十五烷质谱图[图 5.2.1(b)],并解析十六烯质谱图(见图 5.2.2)。

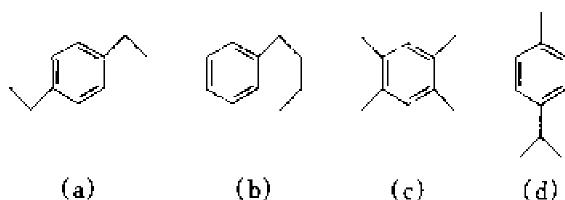
16. 正丁酸甲酯的质谱图如下,请指出标出 m/z 数据的相应离子峰为何种碎片？讨论其碎裂类型。



17. $CH_3CH_2CH(CH_3)OCH_2CH_3$ 质谱如下图所示,请指出图上标出 m/z 的相应碎片？讨论其碎裂类型？



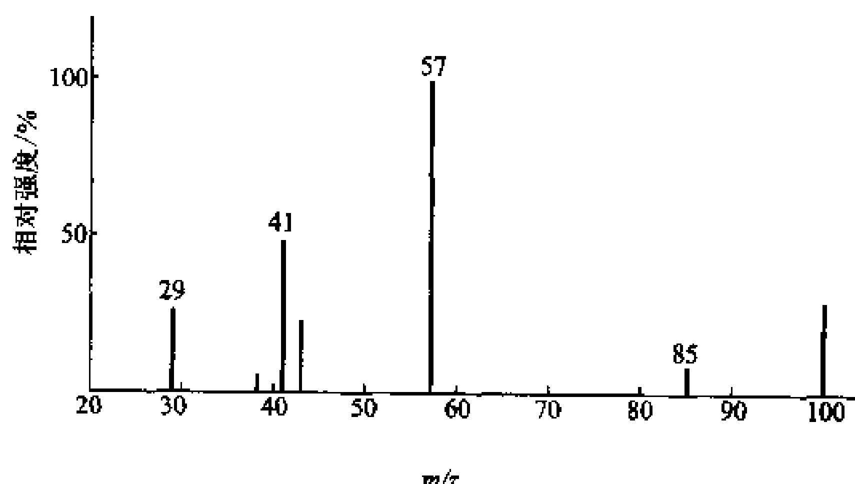
18. 对于 $M=134$ 的某芳烃，质谱图上 $m/z=91$ 处有一强峰。其结构可能为下列化合物中哪一种？



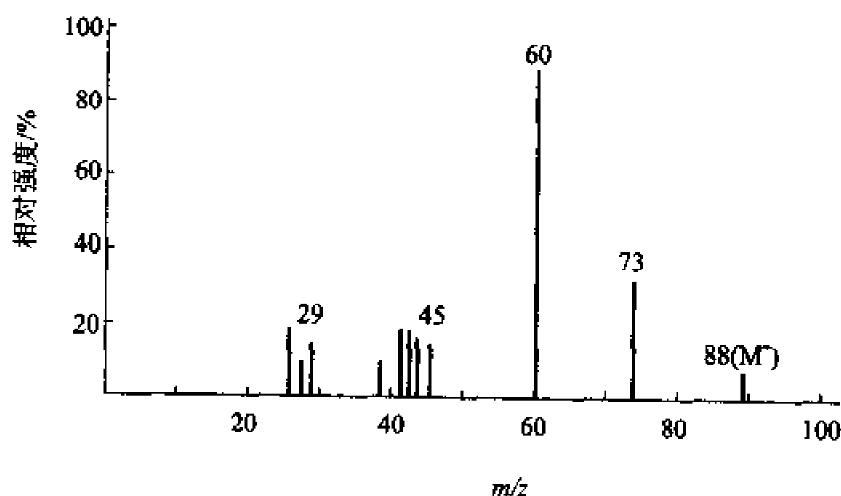
19. 一个 $M=116$ 的酯类，在质谱图上在 $m/z=57(100\%)$、$m/z=29(57\%)$及 $m/z=43(27\%)$处有离子峰。试问该化合物为下列的哪一个：

(a) $(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$ (b) $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$ (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOCH_3$。

20. 未知酮有质谱图如下，请写出其分子结构式。



21. 某液体化合物分子式为 $C_4H_8O_2$，质谱数据如下图所示，试推断其结构式。



参考阅读材料

1. 季欧．质谱分析法 上册．北京:原子能出版社,1977

2. 清华大学分析教研室．现代仪器分析　下册．北京:清华大学出版社,1983
3. 高鸿．分析化学前沿．北京:科学出版社,1991
4. 赵藻藩,周性尧,张悟铭,赵文宽．仪器分析．北京:高等教育出版社,1990
5. 唐恢同．有机化学物的光谱鉴定．北京:北京大学出版社,1992
6. 北京大学化学系编．仪器分析教程．北京:北京大学出版社,1997

第六章 X射线衍射与荧光光谱

X射线是伦琴(Roentgen)在1895年研究阴极射线时发现的一种短波长的电磁波,或称为高能光子。1912年劳埃(Laue)又发展了X射线的衍射理论,它开创了人类认识物质微观结构的新纪元。近一个世纪来X射线让人类认识了大量物质微观世界的秘密,发展了许多新兴的相关学科,如X射线衍射学,X射线光谱学,结晶化学,固体物理,结构生物学等等。尽管近几十年来出现了许多微观结构测试的方法和仪器,但X射线衍射仍是测定物质几何结构的最权威方法之一。据不完全统计,围绕X射线发现、发展和应用而进行科研工作的科学家获诺贝尔奖的就有近30人之多。因此,可以说X射线的发现和广泛应用是20世纪科学发展中最伟大成就之一。

本章主要介绍X射线衍射法和X射线荧光光谱,以及它们在物质的结构测定和成分分析中的应用。

§6.1 X射线的产生、性质及特点

6.1.1 X射线的产生及性质

X射线是一种波长在 $1\sim10^4$ pm的电磁波,用于结构测定的X射线波长通常约为50~250 pm。为了获得这种X射线,在真空度为 10^{-4} Pa的X光管中(图6.1.1所示),将阴极钨丝通以几十毫安电流 i,加热发射出电子 e,这种电子在高压电场 V 的加速下,冲击阳极金属靶。这时从阳极上就能发射出X射线。典型的X射线波长分布如图6.1.2所示,明显分成两种类型,一种为波长连续的X射线,另一种是波长特定的特征X射线(如图中 K_α 和 K_β 峰所示)。

1. 连续X射线

这部分X射线波长是连续的,也称为白色X射线。它是由于高速电子在金属靶中受阻急剧减速而发射的电磁波,由于电子受阻程序不同,发射电磁波长也不同,从而形成波长连续变化的“白色射线”。根据经典理论,质量为 m 的电子被电场加速后的最大能量为

$$E=\frac{1}{2}mv^2=eV \tag{6.1.1}$$

而它最大限度转化为X射线的能量关系是 $E=h\nu=hc/\lambda_{\min}$,于是这种连续X射线的最小波长为:

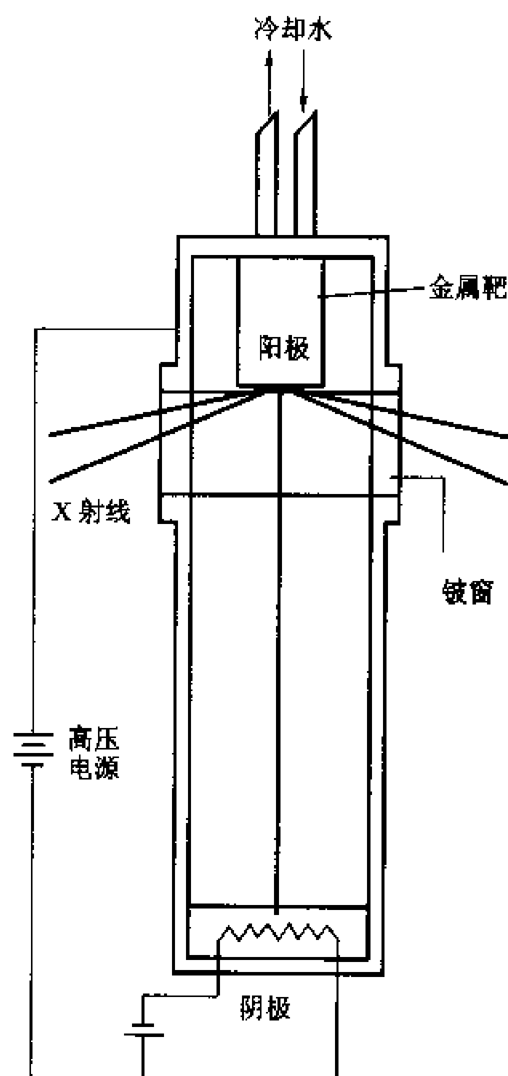


图 6.1.1 X光管示意图

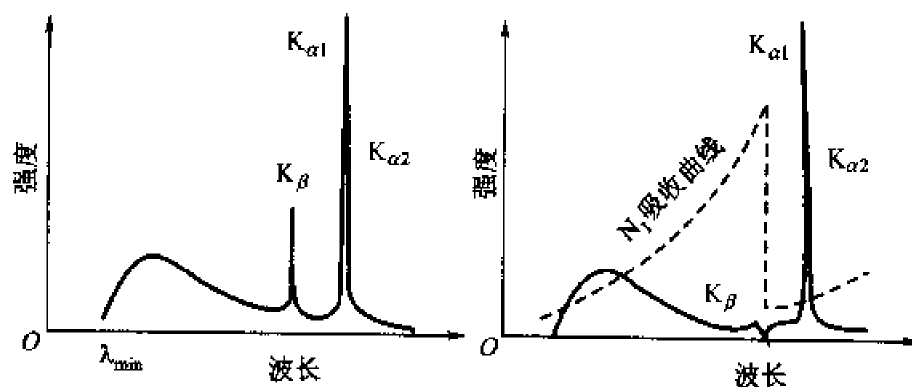


图 6.1.2 Cu靶产生的X射线谱

$$\lambda_{min} = hc/E = hc/eV = \frac{1234500}{V(V)}\text{pm} \qquad (6.1.2)$$

实际上由于电子在达到靶子前被X光管中少量气体分子碰撞而消耗了部分能量，加上在靶中受阻时，大部分电子动能转化为热能，所以白色X射线的波长绝

大部分都分布在大于 λ_{min} 区域(如图 6.1.2 所示)。此外为避免靶子受热熔化而损坏,还需要用高压循环冷却水冷却金属靶子。由于这种连续 X 射线积分强度 I 与管电流 i 和高压 V 及金属靶材料的原子序数 Z 有关:$I = KiZV^2$,K 为比例常数,所以当需要连续 X 射线时常用 Z 较大的金属钨做靶材料。

2. 特征 X 射线

另一部分高速电子把靶的原子内层电子激发出来,然后外层电子填入内层空位,同时释放多余的能量,产生 X 射线。由于这种 X 射线的能量只与原子中两个能级的差有关,波长有特定值,称为特征射线。例如图 6.1.3 中,Cu 靶中 L_{I} ($^2p_{3/2}$)、L_{II} ($^2p_{1/2}$)和 M 层电子填补到 K($^2s_{1/2}$)层产生的 X 射线的波长分别是 Cu($K\alpha_1$):154.056 pm;Cu($K\alpha_2$):154.439 pm;Cu(K_β):139.222 pm。图 6.1.2 给出 Cu 靶的 X 射线。当分辨率不高时,$K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 分不开。就取平均值($\lambda_{K\alpha} = 2/3\lambda_{K\alpha1} + 1/3\lambda_{K\alpha2}$)154.18 pm。为了获得单色 X 射线 K_α,需要滤去 K_β 和白色射线。常用方法是选用原子序数比 Cu 小 1 的金属 Ni 的薄片作为滤波片,正好能吸收掉 K_β 射线(图 6.1.2 中虚线是 Ni 的吸收曲线)。

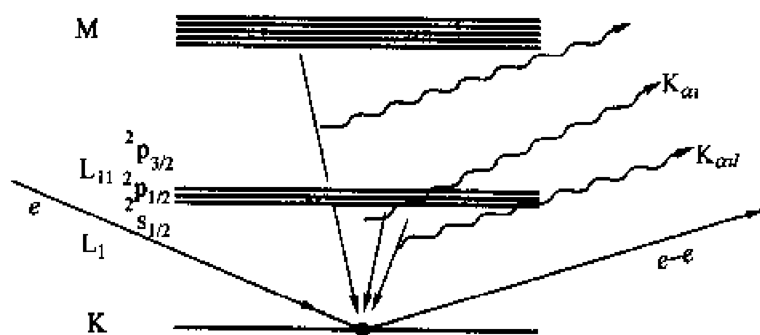


图 6.1.3 产生 X 特征射线原理图

6.1.2 X 射线与物质的相互作用

X 射线由于它的波长短,穿透能力强,所以照到物质上时大部分是透射,极少部分反射,而一部分被吸收和散射。它们的关系是:

X 射线——→物体{ 透射(大部分):因为波长短,透射力强
吸收(部分):满足比尔 - 朗伯定律
反射(小部分)

由上面关系可见 X 射线与物质的相互作用主要是吸收。物质对 X 射线的吸收满足比尔 - 朗伯定律 $I = I_0 e^{-\mu l}$,其中 I_0 和 I 分别是入射和出射强度,l 是物体厚度,μ 为物质的线性吸收系数,有关系 $\mu \propto Z^4 \lambda^n$(指数 $n = 2.5 \sim 3$)。因此 X 射线的吸收是随着波长减少而减少的,如图 6.1.2 右边虚线所示 Ni 的吸收曲线,但当 λ 小到一定值,即 X 射线能量大到足以将 Ni 原子的 K 层电子击出

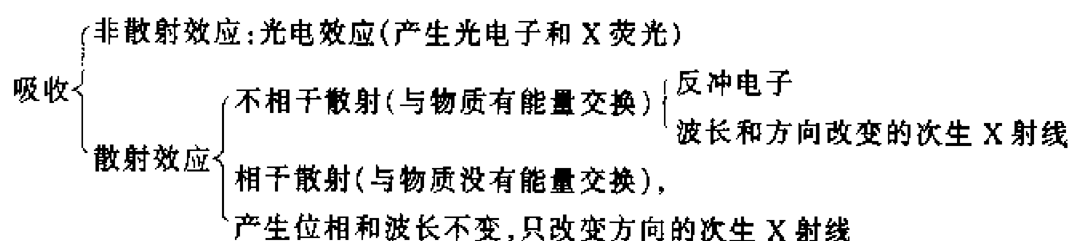
时,吸收突然增大,这个波长称为K临界吸收波长,对Ni原子是148.8 pm,所以它可以作为Cu的K_β的滤色片。表6.1.1提供了常用X光管的靶子材料的特征波长和相应滤片材料。

表6.1.1 靶子材料的特征波长及滤色片的选用

靶子(原子序数)	K_α波长/pm	滤色材料(原子序数)	K临界吸收波长/pm	滤色片厚度要求/μm
铬 Cr(24)	229.09	钒 V(23)	209.6	15.3
铁 Fe(26)	193.73	锰 Mn(25)	189.6	15.1
镍 Ni(28)	165.91	钴 Co(27)	158.4	12.0
铜 Cu(29)	154.18	镍 Ni(28)	148.8	15.8
钼 Mo(42)	71.07	锆 Zr(40)	68.9	3.0
银 Ag(47)	56.09	钯 Pd(46)	50.9	41.0

由表6.1.1可知按K_α和K临界吸收波长的规律,一般总是选择比靶子元素低一至两个原子序数的元素作为滤色片材料。

吸收的X射线与物质的粒子作用又有两种效应。即



这里主要介绍与本章内容有关的X射线荧光和相干次生X射线产生的机理。

1. X射线荧光发射

X射线荧光产生的机理类似于图6.1.2所示特征X射线,不同之处是它以X射线为激发手段,而特征X射线以高速电子为激发源。当X射线和物质作用被吸收时,一部分与物质粒子产生非散射效应的X射线将粒子的K层电子以光电子形式击出,其空穴由L层电子填补并发射出K_α射线,这种射线称为荧光X射线。荧光X射线能量为$\Delta E = E_K - E_L$,其能量小于激发的X射线能量。

不同元素的原子,其原子结构不相同,可以发射出不同波长的荧光X射线,据此可根据测得的X射线荧光波长,确定某一元素存在与否,并根据谱线强度测定物质中某元素含量。这就是X射线荧光光谱分析,我们将在本章6.5节详细予以讨论。

需要注意的是,当L层电子向K层空穴跃迁时,也可能是非辐射的跃迁过程,而这部分能量使核外与L层邻近的一个电子激发成自由电子,称为俄歇(Auger)电子的弛豫过程。原子在X射线激发下,这两个过程之间存在一定的

竞争,对较重的元素,内层K空穴的充填以发射X射线荧光为主,因此在X射线荧光分析中多采用K、L系荧光。而俄歇过程将在第七章电子能谱中详细讨论。

2. 相干次生X射线的产生

相干次生X射线的产生,起源于物质中电子在入射X射线的电磁场作用下吸收其能量作受迫振动,其振动频率和位相与入射X射线相同,因此,每一个电子(由于核的质量远大于电子,所以振幅很小,这种散射可忽略,故主要讨论电子)都是这种相干次生X射线的波源。它们可以发射出具有和入射X射线相同位相和频率的相干次生X射线,而且是以电子为中心的球面波。这种相干散射过程也可看作是入射X光子和电子作弹性碰撞的过程,次生X射线是碰撞后的X光子。由于是弹性碰撞,没有能量交换,所以散射X光子能量不变(即具有和入射线相同频率和位相),只改变方向(可能有多种方向,即球面波)。

这种发源于以各个电子为中心的相干次生X射线(球面波)会产生干涉现象。这就是产生X射线衍射的基础。这种干涉现象对固体的结构分析,特别是对具有周期性和对称性的晶体结构测定是非常有用的。

§6.2 晶体结构的周期性与对称性

任何固体按其内部结构排列的有序程序可以分成两大类:晶体和无定型。前者是长程有序的,后者则不是。所谓长程有序是指固体中原子(或分子)在空间按一定方式周期性的重复排列。本节从这种有序排列的周期性和对称性出发来介绍晶体内部空间几何结构的规律。

6.2.1 结构周期性和点阵单位

1. 周期性和点阵

长程有序的晶体是由一些具有相同结构的单元在空间周期性重复排列而成的。一个具有周期性的结构总是包括两个基本要素:① 重复排列周期的大小和方向,② 周期性重复的内容,即结构单元,又称结构基元。例如图6.2.1(a)一组等径圆球的密置列和(b)伸展的聚乙烯直链分子。前者重复周期大小是球的直径 a,方向是沿着密置列,即图中向量 $\boldsymbol{a}$,结构基元是一个小球;后者重复周期是连续间隔两个碳原子的向量 $\boldsymbol{b}$,结构基元是 C_2H_4,而不是通常化学简式 $(CH_2)_n$ 中的重复单位 CH_2。如果把周期性结构中的每个结构基元所在位置用一个抽象的几何点表示,例如等径圆球的球心,C_2H_4 中的一个碳原子,但不是必须在球心和碳原子位置,可取在结构基元中任何一个相同位置,这样一组周期性间隔的点列称为点阵。点阵的严格定义是:"按连接点阵中任意两点的向量平移后能复原的一组点列称为点阵"。因此点阵应该包含无限多个点阵点,并且每个

点阵点都有相同的环境,这样才能保证它们通过平移后复原。

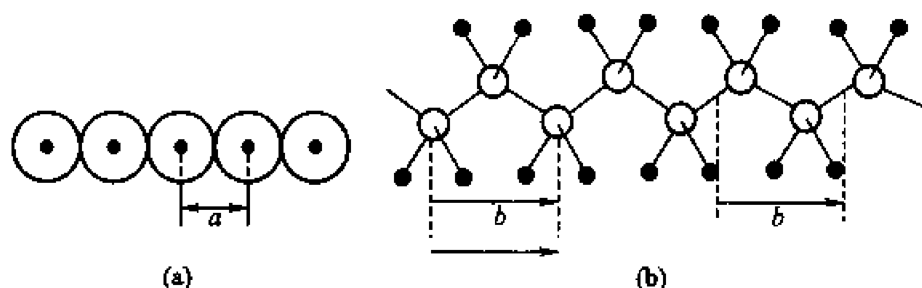


图 6.2.1

(a) 一组等径圆球的密置列; (b) 伸展的聚乙烯直链分子

具有周期性结构的晶体,按上面方法可以抽提出点阵。这样的点阵应该是空间三维的,点阵所具有的平移后复原的特征反映了晶体周期性结构的重复周期的大小和方向,而每一个点阵点代表周期性重复的内容,即结构基元,因此晶体结构可简单表示为:

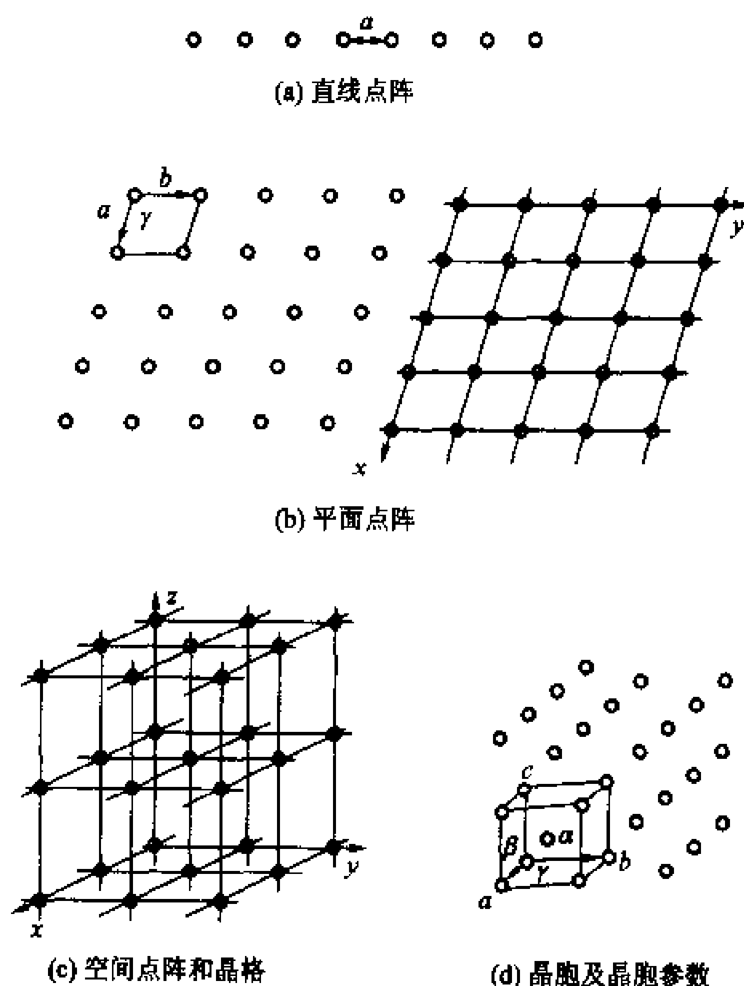
晶体结构 = 点阵 + 结构基元

2. 点阵单位和晶胞

可以在晶体结构抽提出的三维空间点阵中选择三组互不平行的直线点阵(方向分别为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$),将空间点阵划分成相同形状和大小的空间格子,其中每个格子都是以向量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 为边的平行六面体单位,这个单位称为点阵单位。向量长度 a、b、c 和夹角 α、β、γ 称为点阵参数(如图 6.2.2 所示)。同样该空间格子也将晶体结构截成一个个包含等同内容的基本单位,这个基本单位就是晶胞。因此晶胞也和点阵单位一样是一个以素向量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 为边的平行六面体。晶胞包括两个基本要素:① 晶胞大小和形状,这和与它对应的点阵单位一样是由三个素向量长度 a、b、c 和它们的夹角 α、β、γ 所决定,也称为晶胞参数;② 晶胞的内容,即晶胞中的原子种类、数目及它们的空间位置。整个晶体可由许多晶胞并置拼成或晶胞在 a、b、c 三个方向平移而得到,(就像由砖头砌成墙一样),因此掌握了晶胞,也就能了解整个晶体结构。

由于在三维空间中选择三组互不平行的直线点阵的取法有许多种,这样点阵单位形状就是很任意的。为了研究方便,约定这种 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 三个方向直线点阵取法要能使得到的点阵单位既有较高对称性,又是最简单的。选取原则和次序是以 ① 对称性尽量高;② 相互夹角尽量为直角;③ 点阵单位中点阵点尽量少。选取后的点阵单位内只含一个点阵点的称为素单位,对应晶胞为素晶胞;反之,超过一个点阵点(往往出现在体心或面心位置)称为复单位,对应为复晶胞。

决定晶胞形状的三个基本向量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 很自然地构成了晶体三维空间的一



(a) 直线点阵

(b) 平面点阵

(c) 空间点阵和晶格

(d) 晶胞及晶胞参数

图 6.2.2　点阵的划分和晶格

套坐标系，这些坐标方向也称为晶轴。晶胞中的原子的位置可以用它在三个晶轴上的投影(x，y，z)的值表示，其值均小于 1，故称为分数坐标。例如平行六面体中心有一个原子，其分数坐标则为(1/2,1/2,1/2)，若在 **ab** 面上的面心有一个原子，其分数坐标则是(1/2,1/2,0)。

图 6.2.3 给出常见的 CsCl 晶体的晶胞参数 $a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，称为立方格子，格子内只有一个点阵点，是素单位，对应是素晶胞。结构基元就是 CsCl，Cl^- 和 Cs^+ 的分数坐标分别为 Cl^-(0,0,0)；Cs^+(1/2,1/2,1/2)。NaCl 也是立方格子，但格子内有 4 个点阵点$\left(8\text{ 个顶点算一个点阵点}\left[8\times\frac{1}{8}=1\right],6\text{ 个面心点算三个点阵点}\left[6\times\frac{1}{2}=3\right]\right)$，是立方面心结构，所以是复单位，对应是复晶胞，每个晶胞含 4 个结构基元，每个结构基元含一个 Na^+ 和一个 Cl^-，它们的分数坐标分别是 Cl^-：(0,0,0)，(1/2,1/2,0)，(1/2,0,1/2)，(0,1/2,1/2)；Na^+：(1/2,0,0)，(0,1/2,0)，(0,0,1/2)，(1/2,1/2,1/2)。同样金刚石也是立方晶胞，每个晶胞含 4 个点阵点，也是立方面心结构，晶胞内有 8 个碳原子，其中 4 个在

点阵点位置，另外4个不在点阵点上，并与相邻点阵点相距$\frac{1}{4}(a+b+c)$。分数坐标分别是(0,0,0)，(0,1/2,1/2)，(1/2,0,1/2)，(1/2,1/2,0)和(1/4,1/4,1/4)，(1/4,3/4,3/4)，(3/4,1/4,3/4)，(3/4,3/4,1/4)。

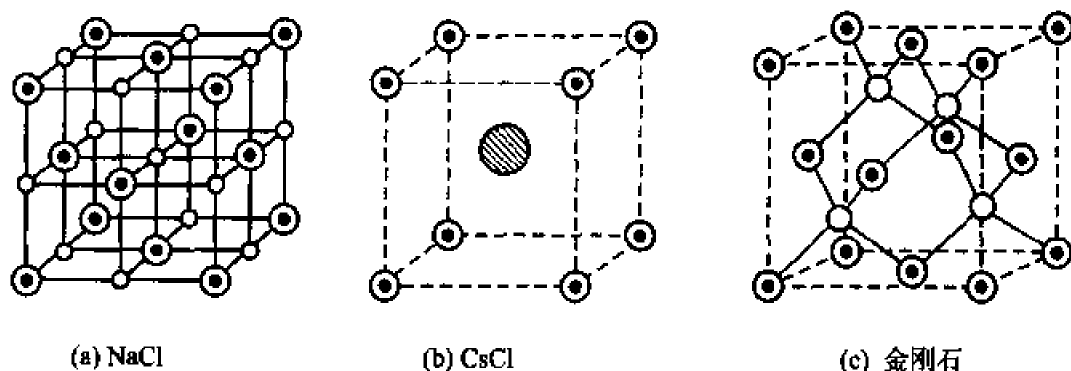


图6.2.3 晶胞实例

6.2.2 结构对称性和晶系的划分

晶体结构除了具有周期性的特征外，还具有一定的对称性。晶体的对称性可用一组对称元素组成的对称元素系来描述，晶体所具有的对称元素系是对晶体进行分类的基础。

晶体结构也和分子结构一样存在四类对称性和相应对称元素，即旋转轴、反映面、旋转反轴和对称中心。这些对称元素同样存在于晶胞之中。由于晶体具有空间排列的周期性，所以晶体结构中一般不存在5次旋转轴和6次以上旋转轴。由于晶体结构还存在平移对称性(即周期性结构)，平移对称操作和前面四类操作(又称为点操作，即操作时图形中总有一点保持位置不变)相结合产生两类新的空间对称操作即螺旋旋转和滑移反映，对应对称元素为螺旋轴和滑移面，由于前面四类对称性会影响晶胞的形状和晶体生成的外形，一般称为宏观对称性；后面的平移、螺旋旋转和滑移反映是反映晶体结构内部排列的，故常称为微观对称性。

1. 晶系划分和空间点阵型式

晶体结构可按它们所具有旋转对称元素的多少和轴次的高低分成7类，称为7大晶系，每个晶系有它自己的特征对称元素。所谓特征对称元素是晶体归入该晶系至少要具有的对称元素，表6.2.1按对称性由低到高列出了7个晶系的名称、特征和相应的特征对称元素。

根据对称性高低，7个晶系又分成3个晶族，其中立方晶系对称性最高，它有多个高次轴(大于2次的轴)，属于高级晶族；六方、四方和三方晶系次之，它们只有一个高次轴，属于中级晶族；正交、单斜和三斜又次之，没有高次轴，属于低级晶族。由于晶胞是晶体结构中具有同等内容的基本单位，晶胞的外形也反映

了晶体结构所具有的最基本的特征对称性，因此晶系的划分也可认为是根据晶胞的形状不同进行的分类。表 6.2.1 就反映了 7 个晶系和 7 种晶胞外形的一一对应关系。

表 6.2.1　7 个晶系的划分和 32 晶体学点群

对称性	晶系	特征对称元素	晶胞类型	点阵型式	点群
低	三斜	无	$a\neq b\neq c\quad \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	P	$C_1(1)$ $C_i(2)$
	单斜	$\underline{2}$ 或 m	$a\neq b\neq c\quad \alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	P,C	$C_2(3)C_s(4)C_{2h}(5)$
	正交	两个互相垂直的 m 或三个互相垂直的$\underline{2}$	$a\neq b\neq c\quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,I,F,C	$D_2(6)C_{2v}(7)D_{2h}(8)$
中	四方	$\underline{4}$	$a=b\neq c\quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,I	$C_4(9)$ $S_4(10)$ $C_{4h}(11)$ $D_4(12)$ $C_{4v}(13)$ $D_{2d}(14)$ $D_{4h}(15)$
	三方	$\underline{3}$	菱面体晶胞 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma<120^\circ\neq 90^\circ$ 六方晶胞 $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	R	$C_3(16)$ $C_{3i}(17)$ $D_3(18)$ $C_{3v}(19)$ $D_{3d}(20)$
	六方	$\underline{6}$	$a=b\neq c\quad \alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	H	$C_6(21)$ $C_{3h}(22)$ $C_{6h}(23)$ $D_6(24)$ $C_{6v}(25)$ $D_{3h}(26)$ $D_{6h}(27)$
高	立方	4 条$\underline{3}$ 在立方体的体对角线方向	$a=b=c\quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,F,I	$T(28)$ $T_h(29)$ $O(30)$ $T_d(31)$ $O_h(32)$

属于每一晶系的点阵，根据单位是素单位和复单位的不同，又可分为一种或几种型式，称为空间点阵型式。例如立方晶系的点阵是具有立方体的点阵单位，但每种单位在不降低其对称性的前提下可能是素单位，或体心，或面心的复单位。因为体心和面心单位也完全满足立方晶系有 4 个 3 次轴的特征对称元素的要求。因此立方晶系有三种点阵型式：简单立方(P)、体心立方(I)和面心立方(F)。点阵单位型式常以 P (Primitiv) 表示简单的，F (Flachenzentriert) 表示面心，I (Innerzentriert) 表示体心，以及以 A、B、C 分别表示在 ***a***、***b***、***c*** 方向的侧心和底心。同理四方晶系只有简单 P 和体心两种点阵型式，因为四方面心可以由更小的四方体心代替；正交晶系最丰富，四种点阵型式 P，I，F，C(或称 A、B)都有；单斜晶系只有 P 和 C 两种；而六方、三方和三斜晶系都只有素单位，习惯上它们的点阵型式分别记为 H、R、P。于是 7 个晶系共有 14 种空间点阵型式。由于这些点阵型式是由布拉维(Branvais A)在 1866 年推得的，所以常称为“布拉维

点阵”。图6.2.4给出了14种空间点阵具体型式，表6.2.1也列出了它与7个晶系的关系。

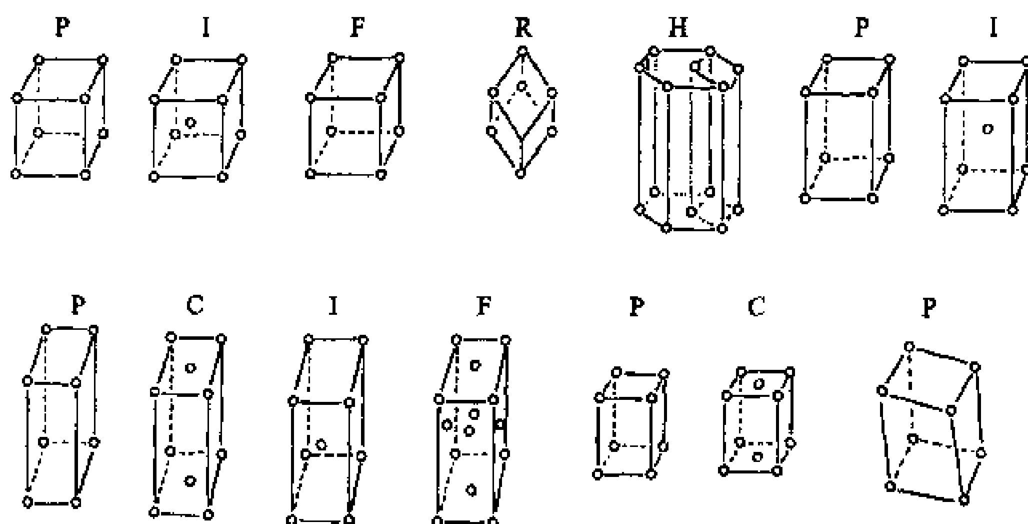


图6.2.4 14种空间点阵具体型式

2. 对称性组合和32点群

晶体的理想外形及其宏观观察中所表现的对称性称为宏观对称性。晶体的宏观对称性是以其微观对称性为基础的，所以晶体宏观对称性中的对称元素一定和结构中微观对称元素方向一致，即平行。包含平移动作的螺旋轴、滑移面等在宏观对称性中表现为旋转轴和镜面。于是晶体外形和宏观观察中表现出的对称元素只有旋转轴 C_n 和镜面 σ 两类，其中旋转轴的轴次由于周期性限制只有1次，2次，3次，4次和6次轴，即 C_1, C_2, C_3, C_4 和 C_6。旋转操作和镜面操作的组合也只有 $C_2\sigma_h = S_2 = I$ 和 $C_4\sigma_h = S_4$ 是独立的。因此，晶体中独立的宏观对称元素共计8种 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, \sigma, I, S_4$。这些对称操作都是点操作，所以当晶体具有一个以上宏观对称元素时，这些对称元素一定通过一个公共点。这8种对称元素通过公共点的组合共有32种方式，称为晶体学中的32点群。表6.2.2列出8种对称元素组合出32个点群的具体关系，其中第一列为只有旋转轴的组合方式共11种，其他都是它们再和 σ、I 或 S_4 进一步组合的方式，括号中表示重复出现的组合方式，表中不重复的组合方式共32种，即32点群。表中点群符号称为熊夫里斯(Shöenflies A)符号。

晶体的宏观对称类型32点群就晶体对称性而言(即包含特征对称元素的多少)分属7个晶系。因此某些属于不同点群的晶体都含有相同的特征对称元素，仍属同一晶系。例如 O_h, O, T_d, T_h 和 T 五个点群都有4个3次轴，故同属立方晶系。32点群和7个晶系的关系列于表6.2.1。

表 6.2.2 晶体中的 32 点群

C_n	I	σ_h	σ_v	σ_d	S_4
C_1	$S_2=C_i$	$C_{1h}=C_s$	$(C_{1v}=C_s)$		S4
C_2	C_{2h}	(C_{2h})	C_{2v}		
C_3	$S_6=C_{3i}$	C_{3h}	C_{3v}		
C_4	C_{4h}	(C_{4h})	C_{4v}		
C_6	C_{6h}	(C_{6h})	C_{6v}		
D_2	D_{2h}	(D_{2h})	(D_{2h})	D_{2d}	
D_3	D_{3d}	D_{3h}	(D_{3h})	(D_{3d})	
D_4	D_{4h}	(D_{4h})	(D_{4h})		
D_6	D_{6h}	(D_{6h})	(D_{6h})		
T	T_h	(T_h)	(T_h)	T_d	(T_d)
O	O_h	(O_h)	(O_h)	(O_h)	

6.2.3 晶面的表示方法

晶体的空间点阵可划分为一簇平行而等间距的平面点阵，这种平面点阵又有许多种划分方法，而晶体外形中的每个晶面必然和其中一簇平面点阵平行。这种点阵平面之间的距离又是晶体结构中的重要结构参数，由它们同样可得到晶体三维结构信息。因此如何标记这种点阵平面及测量和求算点阵平面间距，就显得相当重要。

1. 晶面指标

为了描述和标记这种晶面和点阵平面，一般采用密勒(Miller)提出的方法。即采用晶面(或点阵平面)在三个晶轴上的倒易截数的互质整数之比(h^*、k^*、l^*)来标记该晶面，其中 h^*、k^*、l^* 称为晶面指标或密勒指数(Miller index)。例如，某点阵平面与 a、b、c 轴相交于 N_1、N_2、N_3 三点，其截距长分别为 ra、sb、tc，所以截数是 r、s、t，此截数之比也能反映该平面的方向。但当该平面和晶轴(a、或 b、或 c)平行时，截数就会出现无穷大。为了避免在晶面标记中出现无穷大的记号∞，故采用截数的倒数之比，即$\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}$(称为倒易截数之比)作为晶面的指标。由于点阵的特征，截数 r、s、t 都是整数，所以其倒易截数之比一定可以化为互质的整数之比，即$\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}=h^*:k^*:l^*$。例如图 6.2.5 中 N_1，N_2 和 N_3 三点的截数分别是 2,2,3，而$\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}=\frac{1}{2}:\frac{1}{2}:\frac{1}{3}=3:3:2$，该平面的晶面指标是(3,3,2)。图中同样给出晶体结构中常见的(100)，(110)和(111)面在三维点阵中的取向关系。图中还给出一些和 c 轴平行的晶面在 ab 平面投影的取向，这些平面指标的特点是第 3 位上全是 0，如果在某一晶轴上的截数是负值，则在晶面指标中用数字上加一横表示，例如($1\bar{1}0$)面。

晶面指标中一个非常有用的特性应该记住，就是指数绝对值越小，晶面越接

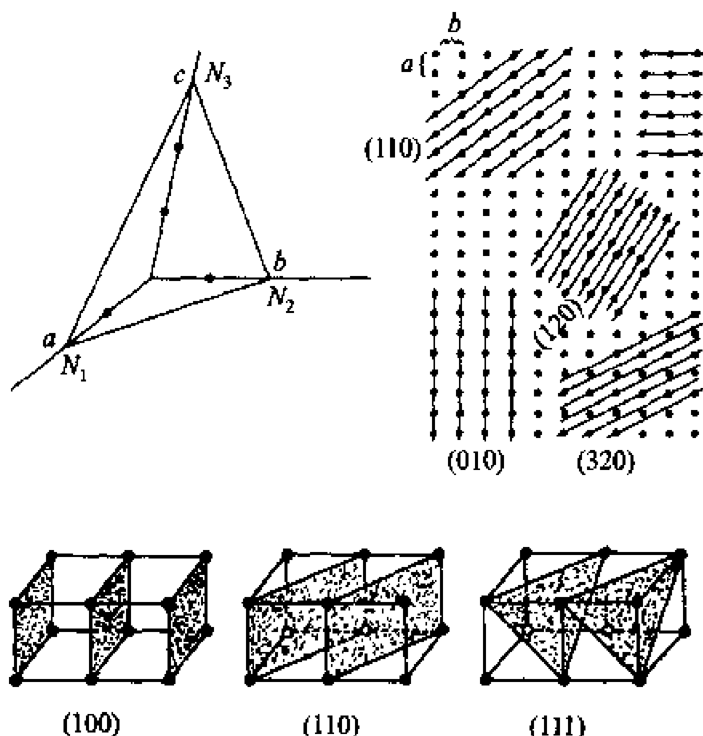


图 6.2.5 晶面指标表示图实例

近于平行对应的轴。例如 h 越小越接近平行于 a 轴。当 $h^*=0$ 时就平行于 a 轴,同样(h^*0l^*)面平行于 b 轴,(h^*k^*0)面平行于 c 轴。

2. 晶面距离

平面点阵簇中,相邻两个平面的间距常用 d 表示,称为晶面间距。密勒指数对表示晶面间距是非常有用的。已知点阵参数 a、b、c 和 α、β、γ 以及晶面指标(h^*, k^*, l^*),利用解析几何知识可以严格计算晶面间距。例如图 6.2.6 所示正方格子中(h^*k^*0)面间距 $d_{h^*k^*0}$ 有关系:

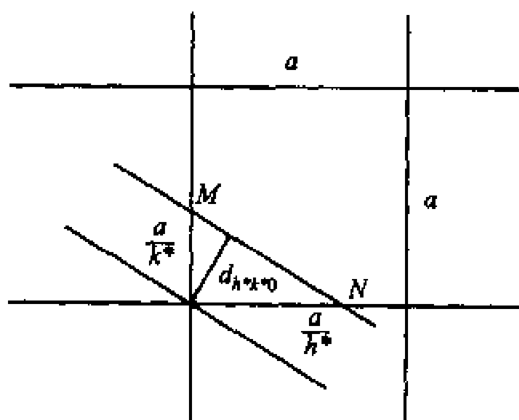


图 6.2.6 晶面间距 d 计算公式示意图

$$d_{h^*k^*0}\cdot MN=\frac{a}{h^*}\cdot\frac{a}{k^*}$$

利用关系

$$MN=\left[\left(\frac{a}{h^*}\right)^2+\left(\frac{a}{k^*}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

得

$$\frac{1}{d_{h^*k^*0}}=\frac{h^*k^*}{a^2}\cdot\left[\left(\frac{a}{h^*}\right)^2+\left(\frac{a}{k^*}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left(\frac{h^{*2} + k^{*2}}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

即
$$d^*_{hk^*0} = \frac{a}{(h^{*2} + k^{*2})^{1/2}} \tag{6.2.1}$$

推广到三维立方点阵，则晶面间距计算公式为：

$$\frac{1}{d^2_{h^*k^*l^*}} = \frac{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}}{a^2}, \text{即 } d^*_{hk^*l^*} = \frac{a}{(h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})^{1/2}} \tag{6.2.2}$$

再推广到一般正交点阵，$a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90°$则有关系：

$$\frac{1}{d^2_{h^*k^*l^*}} = \frac{h^{*2}}{a^2} + \frac{k^{*2}}{b^2} + \frac{l^{*2}}{c^2}, \text{即 } d^*_{hk^*l^*} = \frac{1}{\left(\frac{h^{*2}}{a^2} + \frac{k^{*2}}{b^2} + \frac{l^{*2}}{c^2} \right)^{1/2}} \tag{6.2.3}$$

由上面公式和前面图6.2.5可见，晶面指标的绝对值越大的晶面其间距越小，从而点阵平面上的点阵点密度也越小。在晶体实际生长过程中，这种平面长得很快，所以很容易消失。由此在实际晶体的外形上稳定晶面的指标 h^*、k^*、l^* 很少有大于5的。

§6.3 X射线单晶衍射法

晶体具有周期性的点阵结构，而且其点阵常数和X射线的波长在同一个数量级范围(10^{-10}m)，这样各原子或电子间产生的次级X射线就会相互干涉，可将这种干涉分成两大类：

1. 由点阵周期性相联系的晶胞或结构基元产生的次生X射线在空间给定的方向有确定的光程差Δ，在Δ等于波长整数倍的方向，各次生波之间有最大加强，这种现象称为衍射。次生波加强的方向就是衍射方向。面衍射方向是由结构周期性(即晶胞的形状和大小)所决定。因此，测定衍射方向可以决定晶胞的形状和大小。

2. 晶胞内非周期性分布的原子和电子的次生X射线也会产生干涉，这种干涉作用决定衍射强度。因此，通过衍射强度的测定可确定晶胞内原子的分布。

6.3.1 衍射方向和晶胞参数

决定衍射方向和晶胞参数(晶胞形状和大小)之间关系的方程有两个：劳埃方程和布拉格(Bragg)方程。两个方程讨论的出发点不同(前者是从组成晶体点阵结构的直线点阵出发考虑，后者是从平面点阵考虑)，但最后效果是一致的。

1. 劳埃方程

设有一周期为 a 的直线点阵，如图 6.3.1(a)所示。X 射线入射方向 $\boldsymbol{S}_0$ 与直线点阵交角为 α_0，若在与直线点阵夹角为 α 的 $\boldsymbol{S}$ 方向发生衍射，则二相邻点阵点散射的次生波的光程差 Δ 必定是波长整数倍，即

$$\Delta = OA - PB = a\cos\alpha - a\cos\alpha_0 = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \qquad (6.3.1)$$

式中 h 是整数。设 $\boldsymbol{S}_0$ 和 $\boldsymbol{S}$ 分别是入射和衍射方向单位向量，上式可表示为：

$$\Delta = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{S} - \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{S}_0 = h\lambda \qquad (6.3.2)$$

此方程规定了衍射方向 $\boldsymbol{S}$ 与入射方向 $\boldsymbol{S}_0$ 及点阵周期 $\boldsymbol{a}$ 的关系，即衍射条件。由于次生 X 射线是球面波，因此满足衍射条件的衍射方向不是一条直线，而是一个以 $\boldsymbol{a}$ 为轴以 α 为交角的圆锥面。不同整数 h 对应不同 α 值，就得到不同锥面。图 6.3.1(b)给出 $h = 0、\pm1、\pm2$ 等几个表示衍射方向的圆锥面。

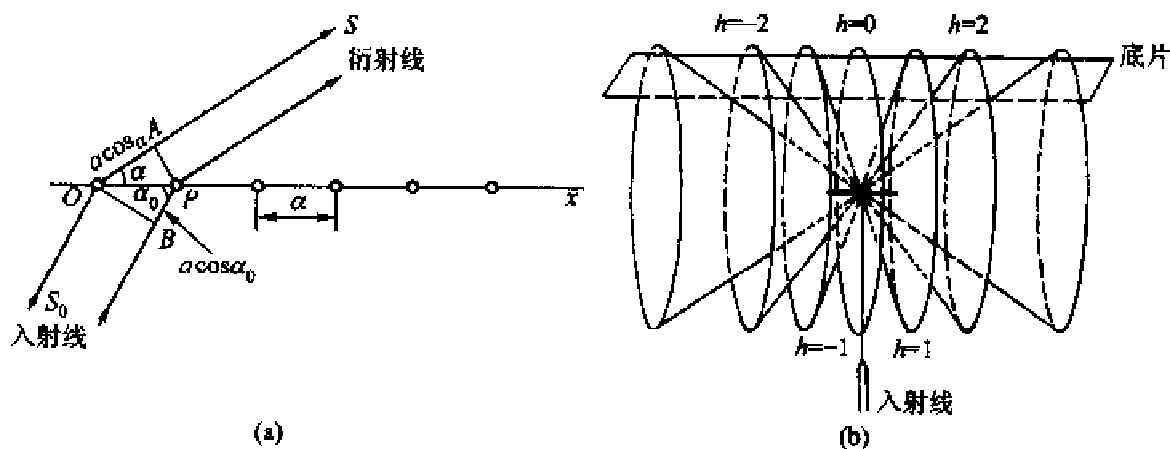


图 6.3.1 一维劳埃方程的推导

将式(6.3.1)和式(6.3.2)推广到三维空间点阵，取空间三组互不平行的直线点阵方向分别平行于晶胞单位矢量 $\boldsymbol{a}、\boldsymbol{b}、\boldsymbol{c}$，入射方向 $\boldsymbol{S}_0$ 和衍射方向 $\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{a}、\boldsymbol{b}、\boldsymbol{c}$ 的夹角分别为 $\alpha_0、\beta_0、\gamma_0$ 和 $\alpha、\beta、\gamma$。于是得到衍射方向 $\boldsymbol{S}$ 同时满足 $\boldsymbol{a}、\boldsymbol{b}、\boldsymbol{c}$ 三组直线点阵的衍射条件是

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0) &= h\lambda & \quad & a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \\
\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0) &= k\lambda & \quad \text{或} \quad & b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda \\
\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0) &= l\lambda & \quad & c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda
\end{aligned} \qquad (6.3.3)$$

这个方程组称为劳埃方程，其中 $h、k、l$ 为整数。这组整数 $h、k、l$ 的值决定了晶体的衍射方向 $\boldsymbol{S}$，所以称为衍射指标。称此衍射为 $h、k、l$ 衍射。衍射指标 $h、k、l$ 的整数性决定了衍射方向的分立性，即只有在空间某些方向才会出现衍射。**这些方向就是围绕 $\boldsymbol{a}、\boldsymbol{b}、\boldsymbol{c}$ 三轴并且满足一维衍射条件的圆锥面的交线方向。**

虽然劳埃方程是从三组互不平行的直线点阵组出发得到的衍射条件，但它适用于整个三维空间点阵。就是说只要满足劳埃方程，三维点阵中任意两点的次生波在 S 方向上的光程差 Δ 必是波长整数倍(即产生衍射)。这一结果可简证如下：因为联系任意两点阵点的向量属于平移群 $\boldsymbol{T}_{m,n,p}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}$，此两点的光程差是：

$$\begin{aligned}\Delta &= \boldsymbol{T}_{m,n,p}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)=m\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)+n\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)+p\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)\\ &= mh\lambda+nk\lambda+pl\lambda=(mh+nk+pl)\lambda \end{aligned}\tag{6.3.4}$$

由于 m、n、p 和 h、k、l 都是整数，故 Δ 必是波长整数倍。因此劳埃方程是决定晶体衍射方向的基本方程。同样，可利用劳埃方程，通过实验得来的晶体衍射方向求得晶胞的参数 a、b、c。具体做法放在实验方法部分详细讨论。

2. 布拉格方程

对于三个素向量为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 的空间点阵，根据晶面指标定义和解析几何知识可知晶面指标为 h^*、k^*、l^* 的平面点阵组满足方程：

$$h^*x+k^*y+l^*z=N \tag{6.3.5}$$

其中 x,y,z 为点阵点在 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 方向的坐标，N 为整数。通过坐标原点 $O(0,0,0)$的平面对应 $N=0$，相邻的面 N 值相差 ±1。对于 k、h、$l(h=nh^*,k=nk^*,l=nl^*)$衍射，具有确定 N 值的平面上任何一点 $P(x,y,z)$与原点 O 的光程差是：

$$\begin{aligned}\Delta &= \boldsymbol{OP}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)=(x\boldsymbol{a}+y\boldsymbol{b}+z\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)\\ &= x\boldsymbol{a}(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)+y\boldsymbol{b}(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)+z\boldsymbol{c}(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)\end{aligned}$$

根据劳埃方程(6.3.3)，上式变为

$$\Delta=xh\lambda+yk\lambda+zl\lambda=xnh^*\lambda+ynk^*\lambda+znl^*\lambda=n\lambda(h^*x+k^*y+l^*z) \tag{6.3.6}$$

再利用式(6.3.5)代入式(6.3.6)得光程差 Δ 为：

$$\Delta=nN\lambda \tag{6.3.7}$$

由于光程差仅与 N 有关，该点阵平面上所有点具有相同确定的 N 值，所以到原点 O 光程差相同，因此 h^*、k^*、l^* 平面点阵对于 $h=nh^*$、$k=nk^*$、$l=nl^*$ 的衍射具有等程面的特征。由于是等程面，所以平面上任意两点 P、Q 的光程差都为零。设此两点组成的平移向量为 $\boldsymbol{PQ}$，即有

$$\Delta=\boldsymbol{PQ}\cdot(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)=0 \tag{6.3.8}$$

此式说明了向量$(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)$和 $\boldsymbol{PQ}$ 互相垂直。由于$(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)$垂直于平面上的任意

向量 $\boldsymbol{PQ}$,所以它必垂直此平面。由图6.3.2可见,由于 $\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0$ 垂直点阵平面,且 $\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0$ 与 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{S}_0$ 共面,又因 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{S}_0$ 是单位向量,所以($\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0$)与 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{S}_0$ 夹角相等。这样 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{S}_0$ 与 h^*、k^*、l^* 平面的夹角 θ 也相等。因此,对于 hkl 衍射,$h^*k^*l^*$ 面相当于反射面。

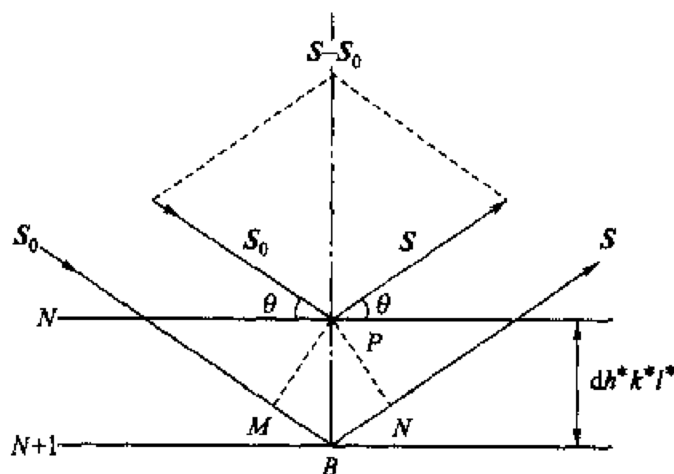


图6.3.2 布拉格方程示意图

根据上面结论,立刻可以得到对于 hkl 衍射,相邻的 $h^*k^*l^*$ 平面的光程差 Δ,由图6.3.2可见

$$\Delta = MB + BM = 2d_{h^*k^*l^*}\sin\theta_{hkl} = 2d_{h^*k^*l^*}\sin\theta_{nh^*nk^*nl^*} \qquad (6.3.9)$$

由式(6.3.7)可知,第 N 个点阵面与原点光程差是 $nN\lambda$,相邻的第 $N+1$ 平面则是 $n(N+1)\lambda$,因而它们之间的光程差 Δ 是

$$\Delta = n(N+1)\lambda - nN\lambda = n\lambda \qquad (6.3.10)$$

联合式(6.3.9)和式(6.3.10)得

$$2d_{h^*k^*l^*}\sin\theta_{nh^*nk^*nl^*} = n\lambda \qquad (6.3.11)$$

这就是布拉格方程,常简写成

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (6.3.12)$$

类似简单的反射公式。

此时使用布拉格方程特别要注意把衍射看成反射的条件。布拉格方程(6.3.11)的下标给出了方程明确的物理意义,即对于 nh^*、nk^*、nl^*(即 h、k、l)衍射,只有 h^*、k^*、l^* 晶面才类似于反射面和等程面,而相邻面的光程差是 $n\lambda$,$d_{h^*k^*l^*}$ 是晶面距离,n 取整数,又可称为衍射级数。例如(110)晶面,可对(110),(220),(330)衍射作出反射,其衍射级数分别是1,2,3。由于 $\sin\theta \leqslant 1$,而

λ 和 d 有接近的数量级,所以 $n=\frac{2d\sin\theta}{\lambda}\leqslant\frac{2d}{\lambda}$,一般只有有限几个值,对 d 越小的晶面,n 可取值也较少,有的甚至没有。布拉格方程联系着衍射方向和晶面间距 d 的关系。由晶体结构可知晶面间距 d 和晶胞参数 a、b、c、α、β、γ 有关。例如对 α、β、γ 都为 90°的正交晶系,根据几何关系可知

$$d_{h^*k^*l^*}=\frac{1}{\sqrt{(h^*/a)^2+(k^*/b)^2+(l^*/c)^2}} \tag{6.3.13}$$

若是立方晶系 $a=b=c$,则

$$d_{h^*k^*l^*}=\frac{a}{\sqrt{h^{*2}+k^{*2}+l^{*2}}} \tag{6.3.14}$$

所以布拉格方程和劳埃方程一样能决定衍射方向与晶胞大小和形状的关系。

6.3.2 衍射强度和晶胞内原子分布

1. 原子散射强度

当强度为 I_0 的入射 X 射线贯穿物质时,它的电磁波产生的电磁场使物质原子中的原子核和电子都处于被迫振动的状态,由于核的质量比电子质量大得多,所以可以忽略核的振动,振动着的电子能向外发射与入射 X 射线具有相同频率和位相的电磁波,其距离电子为 r 处的强度由汤姆逊(Thomson)公式表示:

$$I_e=\frac{I_0e^4}{r^2m^2c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{6.3.15}$$

其中 2θ 是散射线和入射线的夹角。对元素序数为 Z 的原子,若 Z 个电子集中在一点产生散射,则原子强度为

$$I_a=\frac{I_0(Ze)^4}{r^2(Zm)^2c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)=I_eZ^2 \tag{6.3.16}$$

但实际上,Z 个电子并不处于一点,所以会产生一定位相差。这样相互干涉结果,使得强度有所减少,实际可表示为

$$I_a=I_ef^2 \tag{6.3.17}$$

其中 f 称为原子散射因子,其值范围为 $0<f<Z$,其数值是 $\sin\theta/\lambda$ 的函数,即 $f=f(\sin\theta/\lambda)$,且是随着 $\sin\theta/\lambda$ 增加而减小的。

电子散射的振幅 E_e 与强度 I_e 的关系为 $E_e\propto I_e^{1/2}$,所以原子的散射幅度为

$$E_a = E_e f \tag{6.3.18}$$

2. 晶胞衍射强度

对于一个含 N 个原子的晶胞，由于各个原子散射的位相不一致，所以晶胞在 hkl 衍射方向上所产生的衍射强度 $I(hkl)$ 也不是原子散射强度简单加和。若单位向量为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 的晶胞中有 N 个原子，其原子坐标和相应散射因子分别为 x_j、y_j、z_j 和 $f_j(j=1,2,\cdots,N)$，对于 hkl 衍射，第 j 个原子和晶胞原点之间光程差是

$$\Delta_j = \boldsymbol{r}_j \cdot (\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0) = (x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c}) \cdot (\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0) \tag{6.3.19}$$

其中 r_j 是第 j 个原子对于晶胞原点的坐标向量，利用劳埃方程，上式即是

$$\Delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{6.3.20}$$

则对应的位相差 ϕ_j 是

$$\phi_j = (2\pi\Delta_j/\lambda) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{6.3.21}$$

于是整个晶胞散射波振幅 E_c 为

$$E_c\exp(i\phi) = \sum_{j=1}^{N} E_{aj}\exp(i\phi_j) \tag{6.3.22}$$

利用原子散射因子 $f_j = E_{aj}/E_e$，并定义 $|F_{hkl}| = E_c/E_e$，上式两边同除 E_e 即成为

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|\exp(i\phi) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \tag{6.3.23}$$

式中 F_{hkl} 称为结构因子，$|F_{hkl}|$ 称为结构振幅，ϕ 是位相角。衍射强度与振幅平方成正比，即

$$I_{hkl} = K|F_{hkl}|^2 \tag{6.3.24}$$

其中比例常数 K 与晶体大小、入射光强弱、温度高低等因素有关。用复数的向量加法，利用式(6.3.23)可将式(6.3.24)展开成：

$$\begin{aligned} I_{hkl} &= KF\cdot F^* \\ &= K\left\{\left[\sum_j f_j\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right]^2 + \left[\sum_j f_j\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right]^2\right\} \end{aligned} \tag{6.3.25}$$

于是通过结构因子 F_{hkl} 把衍射强度 I_{hkl} 与晶胞内原子种类和分布 f_j, x_j, y_j, z_j $(j=1,2,\Lambda,N)$ 联系起来，通过实验得到一系列 (h,k,l) 衍射点的强度来测定晶体结构。

3. 系统消光

晶体结构如果是带心点阵型式,或存在滑移面和螺旋轴时,往往按衍射方程应该产生的一部分衍射会成群地消失,这种现象称为系统消光。例如金属 Li 是立方体心结构,在(0,0,0)和$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$分别有两个相同原子,代入式(6.3.25)得

$$
\begin{aligned}
I_{hkl} &= K\{[f\cos 2\pi(0\cdot h+0\cdot k+0\cdot l)+f\cos 2\pi(h/2+k/2+l/2)]^2 \\
&\quad +[f\sin 2\pi(0\cdot h+0\cdot k+0\cdot l)+f\sin 2\pi(h/2+k/2+l/2)]^2\} \\
&= Kf^2[1+\cos\pi(h+k+l)]
\end{aligned}
$$

当 $\cos\pi(h+k+l)=-1$,即 $h+k+l$ 等于奇数时,$I_{hkl}\approx 0$,产生系统消光。用同样方法可推得其他类型结构的系统消光条件是

体心点阵 I　　$h+k+l=$ 奇数　　不出现

A 面带心点阵(A)　　$k+l=$ 奇数　　不出现

B 面带心点阵(B)　　$h+l=$ 奇数　　不出现

C 面带心点阵(C)　　$h+k=$ 奇数　　不出现

面心点阵(F)　　h,k,l 奇偶混杂者　　不出现

由上可见,当晶体存在带心结构时,在 hkl 型衍射中可能产生消光。而当存在滑移面时,只有在 $hk0$,$h0l$,$0kl$ 等类型衍射中才能产生消光,而消光条件则取决于滑移面取向及滑移量;当存在螺旋轴时,一般只有在 $h00$,$0k0$,$00l$ 等类型衍射中才能出现消光,消光条件取决于螺旋轴种类。下面给出各种类型滑移面和螺旋轴系统消光的条件。

滑移面:

类型	方向	滑移面	$0kl$	$h0l$	$hk0$	不出现
a	$\perp b$	$a/2$		$h=$ 奇		不出现
a	$\perp c$	$a/2$			$h=$ 奇	不出现
b	$\perp a$	$b/2$	$k=$ 奇			不出现
b	$\perp c$	$b/2$			$k=$ 奇	不出现
c	$\perp a$	$c/2$	$l=$ 奇			不出现
c	$\perp b$	$c/2$		$l=$ 奇		不出现
n	$\perp a$	$(b+c)/2$	$k+l=$ 奇			不出现
n	$\perp b$	$(a+c)/2$		$h+l=$ 奇		不出现
n	$\perp c$	$(a+b)/2$			$h+k=$ 奇	不出现
d	$\perp a$	$(b+c)/4$	$k+l\neq 4n$			不出现
d	$\perp b$	$(a+c)/4$		$h+l\neq 4n$		不出现
d	$\perp c$	$(a+b)/4$			$h+k\neq 4n$	不出现

螺旋轴：

a	$2_1\ 4_2$	$h00$ 中	h = 奇	不出现
	$4_1\ 4_3$		$h \neq 4n$	不出现
b	$2_1\ 4_2$	$0k0$ 中	k = 奇	不出现
	$4_1\ 4_3$		$k \neq 4n$	不出现
c	$2_1\ 4_2\ 6_3$	$00l$ 中	l = 奇	不出现
	$4_1\ 4_3$		$l \neq 4n$	不出现
	$3_2\ 6_2\ 6_4$		$l \neq 3n$	不出现

根据以上规律可知带心点阵消光范围最大，滑移面其次，螺旋轴最小。因此，可以根据系统消光现象确定晶体结构的点阵型式和相应的空间群。

6.3.3 单晶衍射实验方法简介

X射线单晶结构分析，即是利用X射线作用于单晶产生衍射现象，测定晶胞的大小形状(晶胞参数)以及确定其晶胞物理内容(晶胞中各原子的种类和分布情况)。X射线衍射方法测定晶体结构实验方法的基本过程就是利用照相法或衍射仪，通过实验得到衍射方向和强度数据，并依据前面介绍的劳埃方程和布拉格方程以及强度分布的结构因子等，解出晶胞的参数和晶胞内原子种类位置，从而定出晶体结构。由劳埃方程式(6.3.3)可知，空间衍射方向是分别满足三个一维方程的三个三角锥面的共同交线，实验上这种交线不一定总能找到，因为交线 $\boldsymbol{S}$ 在三个坐标轴上的余弦 $\cos\alpha$，$\cos\beta$ 和 $\cos\gamma$ 之间存在一定的函数关系 $f(\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma)=0$，如在直角坐标中的关系是：

$$\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1 \tag{6.3.26}$$

于是 α、β、γ 三个变数必须满足四个方程[即式(6.3.3)和式(6.3.26)]。一般条件下这一要求不一定能得到满足。为了得到衍射图，必须增加一个变数，具体方法有两个：① 晶体不动(固定 α_0、β_0、γ_0)而改变波长，即用白色X射线；② 波长不变，用单色X射线，但让晶体转动，即改变 α_0、β_0、γ_0，从而在某些方向得到衍射。

1. 劳埃法

劳埃法是用连续X射线射入不动的单晶样品上的一种实验方法，所得衍射照片称为劳埃图。图6.3.3给出了劳埃照相示意图和所得劳埃图。劳埃图主要用于测定晶体的对称性，如图6.3.3劳埃图反映了单晶在垂直纸面方向有一个四次轴。另外也可用来测定晶体的取向，可用于单晶样品的定向切割和安放等。

2. 回旋晶体法

此法采用单晶和单色X射线，将单晶放置在照相箱中心，让晶轴 c(也可以

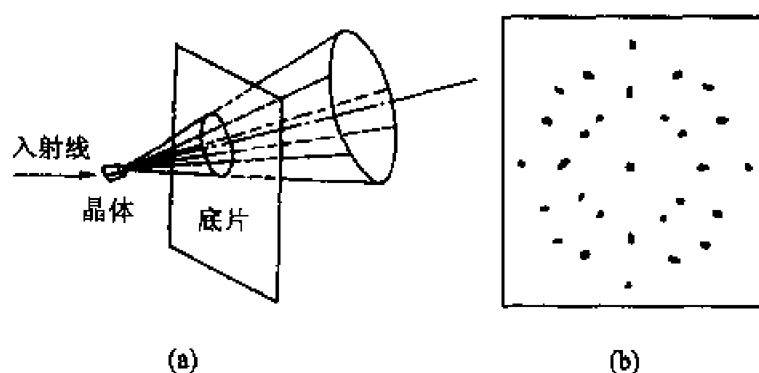


图 6.3.3
(a) 劳埃法示意图；(b) Ni 的劳埃图

是 a 或 b)平行旋转轴，入射线垂直旋转轴，使用圆筒照相底片得到层线状衍射图。图 6.3.4 给出了回旋法原理示意图和所得的回转图。回旋晶体法主要用于测定晶胞参数 a、b、c，例如图 6.3.4 所示，入射线 S_0 垂直 c 轴，即 $\gamma_0 = 90°$，根据劳埃方程式(6.3.3)，成立 $c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$，因为 $\cos\gamma_0 = \cos 90° = 0$，所以得：

$$c\ \cos\gamma_l = l\lambda \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{6.3.27}$$

这里 γ 角与 l 有关，记为 γ_l。l 相同，γ_l 也相同，处于同一层位置，由图 6.3.4 所示关系有

$$\cos\gamma_l = H_l / \sqrt{R^2 + H_l^{\,2}} \tag{6.3.28}$$

其中 R 是相机半径，H_l 为中央层线至第 1 层线的距离，代人式(6.3.27)得：

$$c = l\lambda / \cos\gamma_l = l\lambda\sqrt{(R/H_l)^2 + 1} \tag{6.3.29}$$

同法，分别绕 a 轴与 b 轴旋转可求得另两个晶胞参数 a 和 b。

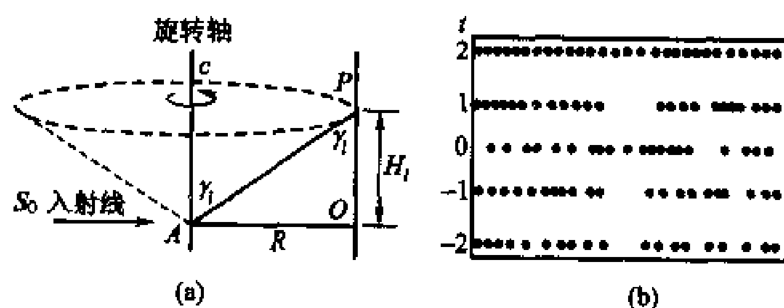


图 6.3.4　回旋晶体法
(a) 原理图；(b) 所得层线图

3．移动底片法

由衍射强度公式(6.3.25)可知，要实现完整的单晶结构分析，必须有每个衍射点的强度 I_{hkl} 所对应的具体衍射指标 h、k、l 才能通过公式求得原子的坐标 (x_j, y_j, z_j)。但在上面介绍的回旋晶体法中的每一层衍射线中包括许多衍射点。各层的衍射指标应分别为 $hk2, hk1, hk0, hk-1, hk-2$ 等，这里许多点挤在一起无法区别它们的 h，k 值，所以给进一步指标化带来了困难。为此要应用更有效的方法来克服这一困难。常用的方法有移动底片法[又称魏森堡法(Weissenherg K)]、旋进照相法、四圆衍射仪等。

在魏森堡法中和上面回旋晶体法一样使用单色X射线和单晶样品，不同之处是每次只摄取某一层衍射点，即 l 为定值。这就是在类似回旋晶体法的仪器中(如图 6.3.5)把圆筒底片遮住，在某一个 H_l 处开一条狭峰，而在旋转晶体的同时，用步进电机同步带动照相底片移动。这样将不同 h 和 k 的衍射点在底片的二维空间排列开来，这就是典型的魏森堡图(图 6.3.6，是具有 NaCl 构型晶体的 $hk0$ 层魏森堡图)。其中弧形虚线是便于指标化的辅助线，在同一层线上分别连接相同 h 或相同 k 的衍射点，不同 h 值或 k 值的点依次分别出现在相邻的交点上，这样就很容易实现指标化。测出强度 I_{hkl}，并将各套 I_{hkl} 和 hkl 代入结构因子方程，应用傅里叶变换方法求出各原子对应的 f_j 和 x_j, y_j, z_j，从而定出晶胞结构。这是在先进的四圆衍射仪投入应用前测定单晶结构的主要方法。

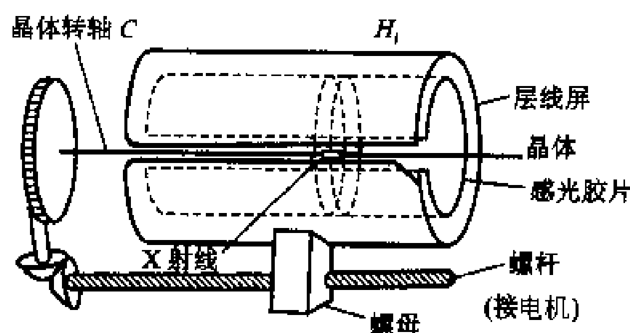


图 6.3.5　魏森堡相机示意图

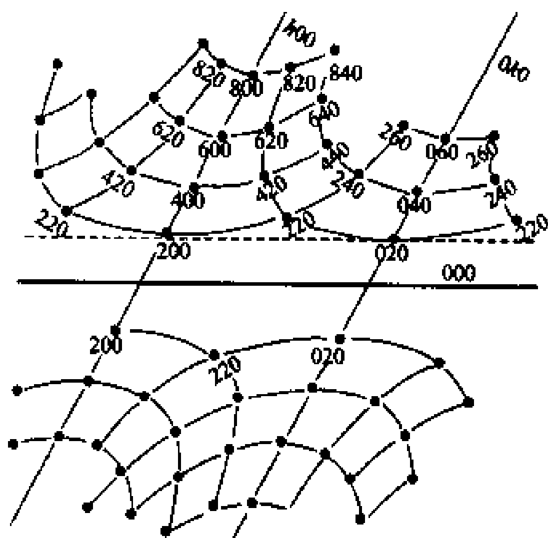


图 6.3.6　$hk0$ 层魏森堡图

4．单晶衍射仪法

衍射仪法是用光子计数器在各个衍射方向上逐点收集衍射光束的光子数来确定其衍射强度。它的优点是可以自动调节衍射角度和自动记录衍射光子数，

其测得的衍射强度要比照相法根据感光底片黑度来确定的衍射强度精确得多，所以近代X射线衍射实验都采用衍射仪法。这种仪器除了和照相法采用相同的计算原理以及同样需要单色X射线源发生器和单晶样品外，还要有测角仪和记录柜，以精确测量某衍射方向的衍射角和所产生衍射的光子数目。衍射仪中测定单晶结构最有效的仪器就是目前通用的四圆衍射仪和新一代X射线二维探测单晶衍射仪。

四圆衍射仪的结构原理如图6.3.7所示，四个圆分别为：ϕ 圆是指围绕晶体的轴旋转圆，即测角头绕晶体自转的圆；χ 圆是指与安装测角头垂直轴转动的圆，测角头可在此圆上运动；ω 圆是使垂直圆绕垂直轴转动的圆，即晶体绕垂直轴转动的圆；2θ 圆是和 ω 圆共轴、并是载着计数器转动的圆。ϕ 圆和 χ 圆的作用是共同调节晶体取向，把晶体中某一组点阵面带到适当的位置，让其衍射线处在水平面上；ω 圆和 2θ 圆的作用是使晶体旋转到能使点阵面能产生衍射的位置，并让衍射线进入计数器，这四个圆共有三个轴，这三个轴和入射X射线在空间交于一点，这一点是晶体样品所处的机械中心的位置。每个圆都在独立的电机带动下，通过计算机控制操作，使晶体所有各个 hkl 都有机会产生衍射。从而获得结构分析所需要的全部 I_{hkl} 的数据。经计算和处理后得到电子密度线图，从电子密度上区分各种原子和它们在晶体中的坐标参数，从而测定出晶体结构。由于它是根据电子密度定出原子位置，所以对重原子准确度高，而对H原子就不能用此法测定其精确的位置。

四圆衍射仪将电子计算机和衍射仪法结合，通过程序控制，自动收集衍射数据，大大提高了衍射强度收集的速度和精确度，使单晶结构测定工作进入新的阶段。

新一代X射线二维探测单晶衍射仪主要是应用近年来最新发展的X射线二维探测技术，包括IP(Image Plate)和CCD (Charge Coupling Device)两类。CCD探测器主要部分由一磷光膜，一组光纤和一芯片组成。磷光膜和芯片之间由一组分布均匀细密的光纤连接。当CCD探测器接收到X射线时，X射线光子打在磷光膜上激发产生光子，通过光纤传至芯片，芯片产生电子，读出电子数目即可测得在CCD该位置上的X射线强度。CCD的灵敏度与1个X光子产生多少电子数有关(其原理如图6.3.8所示)。由于CCD制作工艺复杂，造价高，制造大面积的CCD还很困难。现在使用的CCD面积一般为$(6\times6)cm^2\sim(12\times12)cm^2$。

CCD单晶衍射仪的基本配置与传统的四圆衍射仪相近，可采用四圆测角仪$(2\theta,\omega,\phi,\kappa)$，如Nouris公司的CCD的衍射仪，或使用三圆测角仪$(2\theta,\omega,\phi,\kappa=54.74^\circ)$，如Bruker公司的CCD单晶衍射仪。其主要区别在于用二维探测器CCD代替点记录闪烁记数器，大幅度提高测试速度。IP和CCD单晶衍射仪

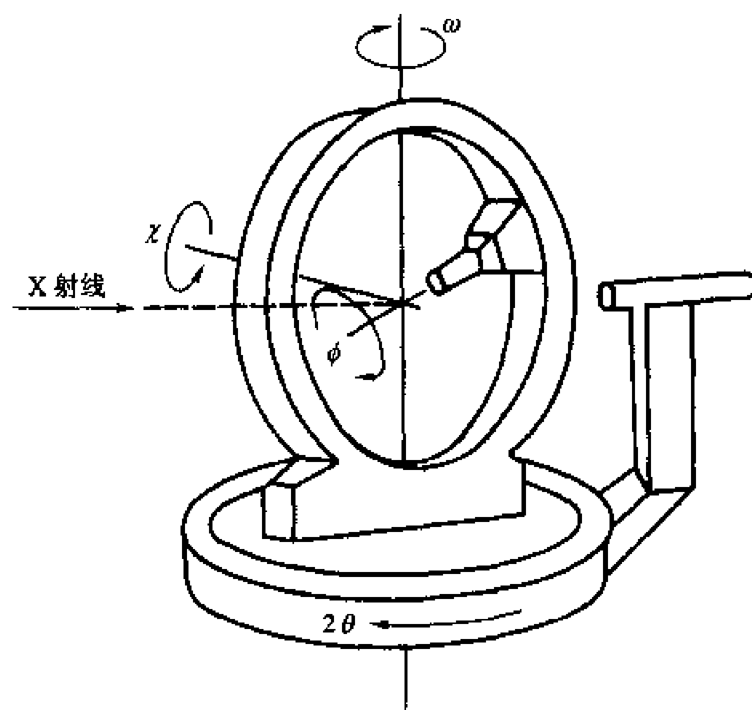
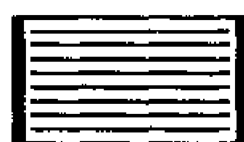


图6.3.7 四圆衍射仪结构示意图


俯视断面示意图

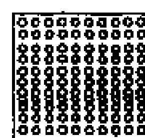

正面断面示意图

图6.3.8 CCD探测器示意图

大大地缩短了单晶结构分析测试的时间,四圆衍射仪平均需5~6天的时间收录一个晶体数据,而IP和CCD只需几个小时即可完成。使复杂的X射线单晶结构分析成了常规分析手段。

CCD-X射线单晶衍射仪是由德国Bruker公司于1994年率先推出,而后荷兰的Nouris和日本的Regaku公司也相继推出相应的CCD-X射线单晶衍射仪。Bruker公司的CCD现已发展至第三代,其最新产品是APEX系统。

§6.4 X射线多晶衍射法

在许多很难得到足够大小单晶样品,或实验只需要了解混合物的组成及其物相时,衍射实验采用多晶样品或粉末样品(即含许多不同取向的微晶组成)和单色的X射线进行,这就是多晶衍射。如上节单晶衍射中所述,使用单色X射线源时为了保证能产生衍射,要转动单晶,采用多晶样品就能达到类似转动单晶的目的。在多晶衍射中为了保证有足够多晶体产生衍射,常常采用晶体粉末样

品。所以也称为X射线衍射中的粉末法,得到的衍射图叫做粉末图。

6.4.1 特点和原理

粉末(多晶)样品中会有无数个小晶粒杂乱无章地堆积在一起,各种晶体随机地分布。当一束单色X射线照到多晶样品上时,产生的多晶衍射图样和单晶不同。单晶中若有一簇平面点阵和入射X射线成θ角,而此θ角又满足布拉格方程:

$$2d_{h^*k^*l^*}\sin\theta_{nh^*nk^*nl^*} = n\lambda \quad n = 1,2,3,\cdots \tag{6.4.1}$$

则在和入射线成2θ处产生一个hkl衍射点[如图6.4.1(a)所示]。如果用粉末样品,在样品中同样一簇平面点阵具有和入射线成θ角的就有许多,它们都可以在与入射线成2θ角方向上产生衍射,这样的衍射线就可形成与入射线成2θ角的圆锥面。晶体样品中有许多平面点阵簇可满足布拉格方程,相应形成许多夹角不同的衍射圆锥面。它们共同以入射线为中心轴,其圆锥的顶角为4θ[如图6.4.1(b)所示]。根据布拉格方程,由入射线波长λ和实验测得的衍射角θ就可得到晶体结构中的晶面间距d。通过指标化求出相应的h、k、l,并应用面间距d和晶胞参数a、b、c、α、β、γ几何关系式,就可定出晶胞的参数。同样根据各圆锥方向衍射线强度$I_{hkl}(2\theta)$的分布特征可进行物相分析,这将在下面应用部分介绍。

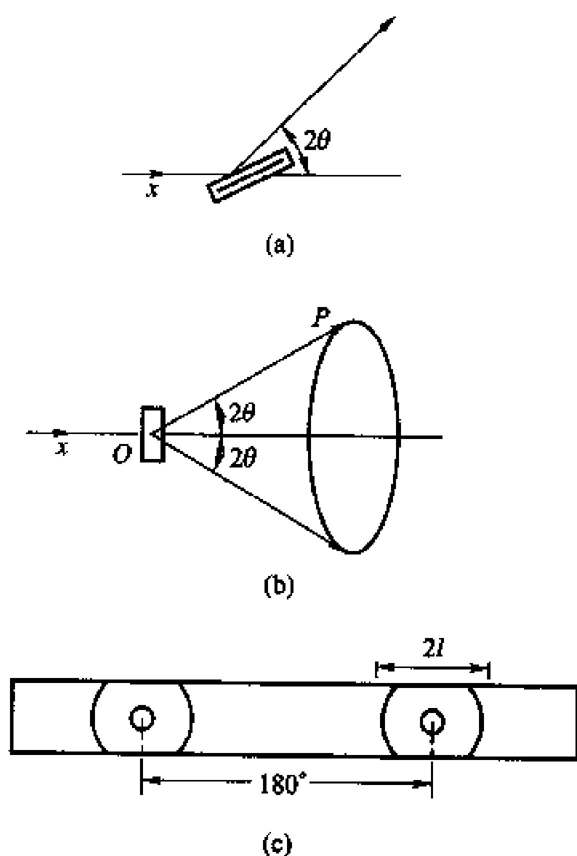


图6.4.1 满足布拉格方程衍射示意图

(a)单晶样品;(b)粉末样品;(c)粉末底片

6.4.2 粉末衍射图的获得

收集X射线粉末图的常用方法有两种:照相法和衍射仪法。

1. 照相法

常用的照相法称为德拜-谢乐(Debye-Scherrer)法。相机为金属圆筒,直

径(内径)为57.3 mm,紧贴内壁放置胶片,在圆筒中心轴有样品夹,可绕中心轴旋转,样品位置和中心轴一致。样品先粉碎到大小为200目左右,并装入直径约0.5 mm的玻璃毛细管中,固定在样品夹上。用波长为λ的单色X射线照射转动的粉末样品,让底片曝光数小时,将底片进行显影,显影处理后就可得图6.4.1(c)所示粉末图底片。

在照相法中,衍射角θ与底片上对应的一对弧线的间距$2L$的关系是[如图6.4.1(c)所示]:

$$4R\theta = 2L \quad 即\ \theta = \frac{L}{2R}(弧度) = \frac{180L}{2\pi R}(度) \tag{6.4.2}$$

其中R为相机半径,如常用照相机内径数据$2R = 57.3$ nm,代入公式(6.4.2)变成:

$$\theta = L \tag{6.4.3}$$

其中L单位为毫米,θ单位为度。这样由实验测得的L值可计算出θ值,再代入布拉格方程(6.4.1)就可求出面间距d值:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \tag{6.4.4}$$

照相法的优点在于所需样品少,甚至有0.1 mg样品,就可进行测试,并收集到完全衍射数据,仪器设备和操作都比较简单。

2. 衍射仪法

多晶衍射仪(如图6.4.2所示),它是将X射线源发出的单色X射线照射在压成平板的粉末样品Y上,它和作为记录衍射强度$I(2\theta)$的计数器由电机M带动,按θ和2θ角大小的比例由低角度到高角度同步地转动,以保证可能的衍射线进入计数器。由2θ方向产生衍射的高能量X射线进入计数管G后可使其中的气体电离,游离物质所产生的电流经自动电子记录仪放大后的信号直接相当于该衍射的X射线强度I。将I作为纵坐标,2θ作为横坐标,用扫描记录仪将所测数据作图就得典型的粉末衍射图谱(如图6.4.3所示用具体分子筛得到的粉末衍射图)。同样可从衍射角2θ求出相应晶面距d的数值。

衍射仪法和照相法比较,优点是准确度高、速度快、便于操作,近年来发展的原位X射线衍射法(in - situ XRD)可以了解物质在反应进程中的相变过程,对研究催化反应特别有用。

6.4.3 粉末衍射的应用

粉末衍射的主要应用在以下三个方面,即物相分析,衍射指标化和晶粒大小

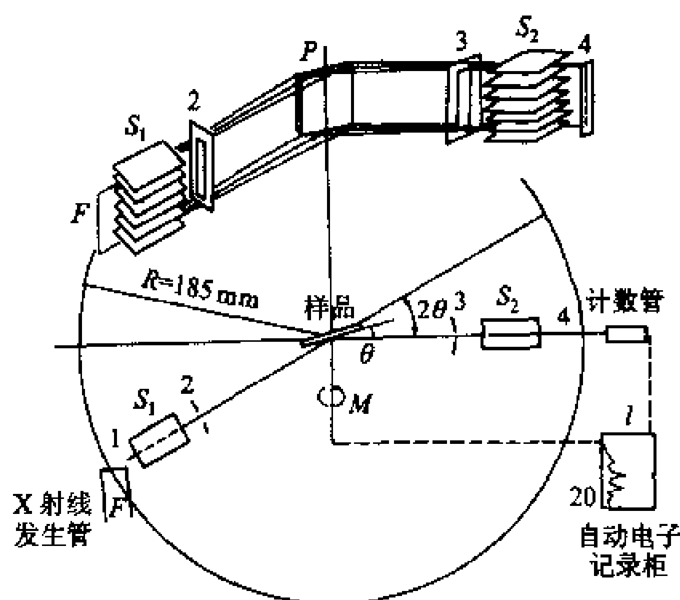


图 6.4.2 多晶衍射仪示意图

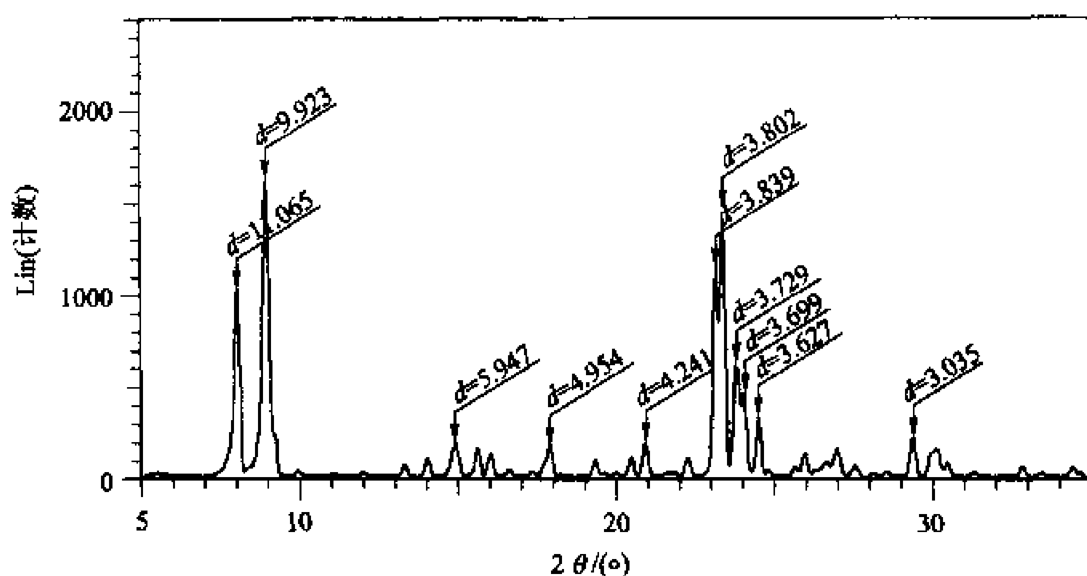


图 6.4.3 Y 分子筛粉末衍射图

的测定。下面对这三个方面作简要介绍。

1. 物相分析

(1) 定性分析 每种晶体的原子都按照各自的特定方式进行排布，所以都有它们特定的晶面间距 d 值。这就反映在粉末衍射图中，各种晶体的谱线有自己特定的位置、数目和强度。其中更有若干条较强的线可作为某种物质晶相的特征衍射线，因此只要将未知样品衍射图中各谱线测定的衍射角 θ 和强度 $I(2\theta)$ 与已知样品所得谱线进行比较可达到分析的目的。

通常在缺乏对照样品情况下可用查阅 JCPDS(Joint Committee on Powder

Diffraction Standards)(也称为 PDF 卡,Powder Diffraction File)的办法。具体做法是先由 θ 值根据下面公式求出各谱线的 d/n 值。即

$$\frac{d}{n}=\frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{6.4.5}$$

并选出其中三条最强的粉末线的 d/n 值和相对强度值,去和 PDF 卡左上角的数值对照,进行比较。倘若全部 d 值在误差范围内,而强度次序基本相当,就可认为是性质一致,从而根据标准卡片得到被测物质的物相。

目前 PDF 卡已收集了几万种化合物的晶体物相数据。由化合物英文名排列,可查出已知化合物的物相数据。对未知化合物要通过一定的索引方法检索。常用哈那瓦特(Harowalt) 索引的编排方式是从每个化合物的实验数据中选出八条最强谱线的 d 值并估计其中相对强度。谱线强度按十级制(例如 100, 90, 80,…)写在 d 值下面。再在其中 2θ 小于 90°的谱线中选出最强的三条,设其强度降低次序为 d_A、d_B、d_C,其他五条的相对强度降低次序为 d_D,d_E,d_F,d_G,d_H。则索引中将分别包含下列三种排列项:

$$d_A,d_B,d_C,d_D,d_E,d_F,d_G,d_H$$
$$d_B,d_C,d_A,d_D,d_E,d_F,d_G,d_H$$
$$d_C,d_A,d_B,d_D,d_E,d_F,d_G,d_H$$

即前三条作循环转换,后五条 d 值顺序不变。若所选线中有两条强度相等,则优先 d 值大的线条排列在前面,若所选的线条不足八条,则以 0.00 补上代替空缺。然后将这些数据和该化合物的化学式及卡片编号对应按一定规则编成索引。对哈那瓦特索引的规则是将 d 值大小按适当间距分成 51 组。第一个 d 值大小决定放在索引中哪一组,在该组中前后次序决定于第二个 d 值大小,若相等再参考第一个 d 值,若二者都相同则参考第三个 d 值。知道分组排列原则,就很容易由未知样品的一套 d 值和强度数据,找到对应的卡片,而完成物相分析。

如果被测物质为两个或更多物相的混合物,过程就比较复杂。最好配合化学元素分析或其他检测方法逐一确定。如果各物相衍射峰完全不重叠,逐一检出也不会很困难。但混合物相经常会出现峰重叠而使相对强度变大,这就需要结合其他手段,细心分辨,有时也可加入适当的标样来帮助判定。

目前随着计算机技术的发展,许多先进衍射仪都带有自动检索软件,它已将所有 PDF 卡的数据贮存在计算机中,可以通过元素成分、卡片索引等多种途径,对 XRD 图谱进行自动检索,迅速便捷地得出可能的单种物相和多种物相,供分析结果参考。

(2) 定量分析　物相的定量分析是依据 XRD 图谱的衍射强度。对于一个

含有多种物相的样品，若它的某一组成物相 i 的质量分数为 w_i，某一 hkl 的衍射强度为 I_i，纯 i 相 hkl 衍射的强度为 I_i^0，考虑样品的吸收，可得：

$$I_i = I_i^0 w_i(\mu_i/\bar{\mu}) \tag{6.4.6}$$

式中 μ_i 为物相 i 的质量吸收系数，μ 为样品的平均质量吸收系数 ($\bar{\mu} = \sum_j w_j \mu_j$)。通过已知配比成分的工作曲线求出 $\mu_i/\bar{\mu}$，即可根据某一衍射的 I_i^0 和 I_i 值，从式(6.4.6)求得 i 相的质量分数 w_i。

2. 衍射图的指标化

利用粉末样品衍射图确定相应晶面的晶面指数 hkl 的值(又称密勒指数)，就称为指标化。指标化结果可以用于识别晶体所属晶系和晶胞点阵型式。

例如立方晶系 $a = b = c = a_0, \alpha = \beta = \gamma = 90°$，根据几何关系可知其晶面间距 d 与边长 a_0 的关系为：

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{6.4.7}$$

代入布拉格方程得：

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) \tag{6.4.8}$$

由一个物相产生的同一张粉末衍射图上 $\lambda^2/4a_0^2$ 是一个常数，$\sin^2\theta$ 和 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 成正比。将 $\sin^2\theta$ 值化为简单整数比，这一套整数即是可能的平方和 $(h^2 + k^2 + l^2)$，有了平方和就容易得到衍射指标了。

但对于各种点阵型式的晶体由于结构因素的作用，引起系统消光，所以能够产生的衍射指数就会不同。根据系统消光的条件，立方晶系的三种(简单点阵P、体心点阵I和面心点阵F)可能产生的衍射指数平方和 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 的关系列于下表：

表 6.4.1 立方晶系 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 的可能值

P 1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,14,16,17,18,19,20,21,22,24,25,…(缺 7,15,23 等)
I 2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30,… = 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,…(不缺)
F 3,4,8,11,12,16,19,20,24,…(出现二密一稀的规律)

于是可以根据衍射分布的规律，得到系统消光的信息，从而推得点阵型式，并估计可能的空间群。

非立方晶系有两个或两个以上不同的晶胞参数，这就使指标化工作变得复

杂。有关参考书将提供各种晶系的晶面间距和晶胞参数关系，可有助于衍射指标化。

3．晶粒大小的测定

如果晶体样品是无限大的单晶，则根据衍射公式得到的衍射线是一条很细的谱线。但实际多晶样品是由一些非常细小的单晶聚集而成的。这里的平均粒度是指内部为有序排列的小单晶在某一晶面法线方向的平均厚度，用它来表征晶粒的大小。由于实际产生衍射的小单晶厚度是有限的，所以它就使实际衍射线变宽。它们之间满足谢乐公式：

$$D_{hkl}=\frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \tag{6.4.9}$$

式中 D_{hkl}是垂直于晶面 hkl 方向的平均厚度，k 为与晶体形状有关的常数，通常取值为 0.89；β_{hkl}是衍射峰的半高宽，即衍射峰强度极大值一半处衍射峰的宽度。实际测得的半高宽 β_{hkl}除了与晶粒度大小有关外，还受到仪器精度水平影响（波长分布、X 射线发散度和光栅高度）以及 X 射线中 $K_{\alpha1}$和 $K_{\alpha2}$双线的影响。所以对 β_{hkl}必须进行双线校正和仪器因子校正。最简单的办法是令：

$$\beta_{hkl}=B-b \tag{6.4.10}$$

式中 B 为实验测得的样品衍射峰半高宽；b 是仪器致宽度，一般选用高度结晶的物质，其衍射在实样衍射峰附近的衍射峰宽度。

如同物相定性分析的计算机检索一样，许多先进的 X 射线衍射仪也配有进行衍射图指标化、晶胞参数测定及晶粒大小及其分布测定的计算机软件，大大简化了这些工作。

值得一提的是，20 世纪 90 年代发展起来的 X 射线全谱图拟合的瑞特威尔得(Rietveld)方法，已成为材料科学研究，特别是无机材料研究的有效方法。该方法的基本原理是将计算的多晶衍射强度数据以一定的峰形函数与实验强度数据拟合，拟合过程中不断调整峰形参数和结构参数的值，直到计算强度和实验强度的差别最小。该方法区别于其他全图谱拟合方法的要点在于它采用了结构依赖的衍射强度计算方法，有可能在结构模型的基础上同时得到各个相的衍射强度及比例关系。对一些影响强度的因素，如择优取向、微吸收等，以一定的模型进行各相的独立校正，所得的结果更具有物理意义。使用瑞特威尔得方法可比较深入地研究多晶材料的晶体结构，尤其在有初始晶体结构模型的条件下，可以有效地确定结构的变化，如不同的工艺、温度、压力、取代以及掺杂元素和浓度对晶体结构的影响。例如古尔洛卡(Gierlotka)等研究了 B 对 SiC 晶格的作用，当 B 的取代原子分数达到 3%时，晶格膨胀；当 B 饱和时，为 6H 相，否则为 3C 相。瑞特威尔得方法还可以进行晶体结构缺陷的分析，如点缺陷、堆垛层错和非晶态

等。此外,该方法还可以确定相变过程中原子位置的迁移、基团的旋转等结构参数,对揭示相变机理非常有用。

§6.5 电子衍射法简介

由于电子、质子和中子等微观粒子都有波性,它们的射线也会产生衍射现象,所以常用来作测定微观结构的工具,特别是电子衍射应用更为广泛,本节从电子衍射与X射线比较入手,介绍电子衍射的特点和在测定分子结构及固体表面结构方面的应用。

6.5.1 电子衍射法与X射线衍射法比较

一般总认为只有光和电磁波能产生衍射现象,实验证明具有波性的微观粒子同样能产生衍射现象,例如电子,它的波长与电子束速度 v 有关,根据德布罗意(de Broglie L)关系式:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2m(mv^2/2)}} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \tag{6.5.1}$$

此式未作相对论校正,有一定近似程度。其中 h 是普朗克常量,m 是电子质量,e 是电子电量,都是常数,电场电势 V 以伏特为单位。10 000 V 的电场得到的电子射线的波长为 $\lambda = 12.3$ pm。用它作衍射实验可以得到与同样波长X射线相当的衍射图。

但是,电子射线与X射线也有着显著区别,首先电子射线的穿透能力要比X射线小得多,即原子散射电子的能力比散射X射线大得多,对于固体,电子射线穿透力小于 10^{-4} mm,而衍射实验用的X射线可达1 mm以上。因此,X射线可研究晶体内部结构,而电子衍射只适宜研究气体、薄膜和固体表面结构。其次电子衍射受原子核和电子的散射,而X射线主要受电子的散射。由于原子核对电子散射的散射能力比电子强得多,所以电子衍射能给出原子核的位置,而X射线则给出高电子密度的位置。从而两种方法定出的原子位置的数据会有一定差异。因此,在使用实验数据时,一定要注意所用的实验方法。由于轻元素的原子对X射线散射能力很弱,当重、轻元素共存时,轻元素的位置就较难确定。而电子射线受各种元素的散射能力差别不大,一般轻元素比重元素还大,所以特别适合确定轻元素原子的位置,例如H原子。此外,像中子射线只受原子核散射,H核的中子散射能力与其他核差不多,而且中子穿透能力大,所以用中子衍射法确定晶体中H原子位置就更有效。

鉴于电子衍射的以上特点,电子衍射法主要用于测定气体分子结构。由于

原子对电子和X射线散射能力的差异，用X射线需要几十小时才能得到的衍射图，电子衍射法只需不到一秒钟。此外，还可用低能电子射线来研究晶体的表面吸附。称为低能电子衍射，常表示为LEED(即 Low Energy Electron Diffraction 的缩写)。

6.5.2 电子衍射法测定气体分子的几何结构

虽然气体分子是随机取向，不像晶体那样具有周期性结构，但给定的分子内原子之间的距离和相对取向是固定的。原子之间散射的次生波的干涉同样会产生衍射。由于分子的不规则运动和远距离间隔，不同分子的散射波之间是不相干的，所以实验中观察到的强度是对一个分子的所有可能取向的平均值乘以样品中分子总数 N。

维尔(Wierl)最早研究气体分子的电子衍射(示意图见图6.5.1)，他给出相应的衍射强度公式是：

$$I_\alpha = \sum_{j=1}^{n} A_j^2 + 2\sum_{j=1}^{n}\sum_{k>j}^{n} A_j A_k (\sin R_{jk}S)/R_{jk}S; \quad S = (4\pi/\lambda)\sin(\alpha/2) \tag{6.5.2}$$

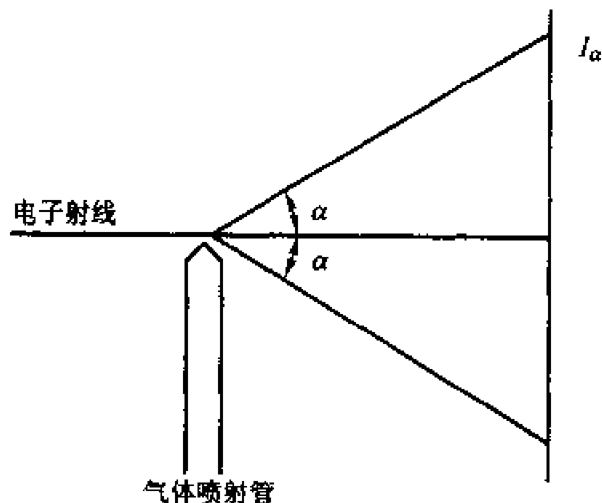


图6.5.1 气体分子的电子衍射示意图

式中 α 是衍射角；I_α 是 α 方向衍射的电子衍射强度；R_{jk}是原子 j 和 k 间的距离；n 是分子内原子的数目；λ 是电子射线波长；而 A_j 和 A_k 分别是原子 j 和 k 对电子射线的散射因子，它们取决于原子的核电荷和核外电子云的分布。由于分子中电场集中分布在原子核附近(远离原子核处核的电场与电子的电场相互抵消了大部分)，所以电子入射到离原子核较远处，受到电场作用很小，散射角 α 也很小，而入射到原子核附近的电子受到电场作用较大，因而散射角 α 也较大。

此时电子主要是受到原子核的作用，故 A_j 近似等于原子 j 的原子序数 Z_j。于是在 α 不是很小时式(6.5.2)可写成：

$$I_\alpha=\sum_{j=1}^{n}Z_j^2+2\sum_{j=1}^{n}\sum_{k>j}^{n}Z_jZ_k(\sin R_{jk}S)/R_{jk}S \qquad (6.5.3)$$

此公式提供了电子衍射峰的强度 I_α 和峰的位置 S 与分子中所有原子的相对距离 R_{jk} 的关系式。因此，可通过实验测得各个衍射峰的 S 和对应 I_α 值，利用式(6.5.3)求得分子中所有原子的相对距离 R_{jk}，从而推得分子的几何结构。

例如，用 40 000 V 的电子射线得到 CS_2 蒸气的衍射图，其中强度最大的衍射角 α 分别是 2.63°、4.86°、7.08°。已知 CS_2 是对称的直线分子，求 C—S 键长。

根据德布罗意关系式(6.5.1)，计算得 40 000 V 电场下的电子波长为：

$$\lambda=h/\sqrt{2meV}=\frac{1226}{200}=6.13\ (\text{pm})$$

从实验得到的 α 代人公式 $S=\frac{4\pi}{\lambda}\sin(\alpha/2)$ 得到相应 S 值是：

$$S_1=0.04713\ \text{pm}^{-1}\quad S_2=0.08698\ \text{pm}^{-1}\quad S_3=0.1265\ \text{pm}^{-1}$$

再根据式(6.5.3)得到 CS_2 的衍射强度公式：

$$I_\alpha=Z_C^2+2Z_S^2+[4Z_CZ_S\sin(RS)/RS]+2Z_S^2\sin(R'S)/R'S$$

式中 R 和 R' 分别是 C—S 和 S—S 距离，由题意得 $R'=2R$，且 $Z_C=6$，$Z_S=16$，代人得：

$$I_\alpha=6^2+2\times16^2+[4\times6\times16\sin(RS)/RS]+[2\times16^2\sin(2RS)/2RS]$$

或表示为

$$I'_\alpha=(I_\alpha-6^2-2\times16^2)/16\times8=[2\sin(2RS)+3\sin(RS)]/RS$$

取不同的 RS 值求出相应的 I'_α，并以 I'_α 对 RS 作图，从图中找出 I'_α 最大处(即 I_α 也最大)的 RS 值是 $(RS)_1=7.1$，$(RS)_2=13.5$，$(RS)_3=19.7$。根据理论值 RS 和实验值 S，计算 R 值得：

$$R=(RS)_1/S_1=7.2/0.04713\ \text{pm}^{-1}=153\ \text{pm}$$

$$R=(RS)_2/S_2=13.5/0.08698\ \text{pm}^{-1}=155\ \text{pm}$$

$$R=(RS)_3/S_3=19.8/0.1265\ \text{pm}^{-1}=157\ \text{pm}$$

得 C—S 键长平均值是 $R=155\pm1$ pm。

6.5.3 低能电子衍射法在表面分析中的应用

根据式(6.5.1)可知,能量为 10～1000 eV 的低能电子射线对应的波长为 400～40 pm,大致相当于或小于晶体中原子间距,晶体可以对它产生衍射。但由于电子穿透能力较差,所以这个能量范围内弹性散射(即能产生衍射部分的散射)电子只来自晶体内 500～1000 pm 的深度(相当于表面几层原子)。因此,低能电子衍射 LEED(Low Energy Electron Diffraction)是用来作为表面分析的重要手段。实际上 1927 年戴维逊(Davisson C)和革末(Germer L H)发现电子有波性的实验就是低能电子射线在单晶 Ni 表面的衍射现象,但由于高真空和精密测量条件的限制,一直到 20 世纪 60 年代以后随着超高真空和计算机技术的发展才使 LEED 发展成为研究表面结构的成熟手段。

为了了解电子衍射强度与晶体内部结构关系,对于单位向量为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 的点阵空间,可以定义一个倒易点阵空间,倒易点阵空间的单位向量 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}^*$ 的定义是:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}^* &= 2\pi(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})/[\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})] \\ \boldsymbol{b}^* &= 2\pi(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})/[\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})] \\ \boldsymbol{c}^* &= 2\pi(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})/[\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})] \end{aligned} \tag{6.5.4}$$

式中符号"×"表示矢量积,符号"·"表示标量积。在倒易点阵空间的格点(点阵点)都可由向量 $\boldsymbol{G}_{hkl}$ 表示,其定义是:

$$\boldsymbol{G}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*;\ |\boldsymbol{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl} \tag{6.5.5}$$

设电子束入射和散射的平面波分别表示为:

$$A_{入} = A_0 e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_0} \quad 和 \quad A_{散} = A e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{6.5.6}$$

这里 A_0 和 A 为振幅,$\boldsymbol{r}$ 是相对某原点的位置向量,$\boldsymbol{k}_0$ 和 $\boldsymbol{k}$ 分别是入射波和散射波的波矢,其方向是电子散射方向,数值为 $|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}_0| = 2\pi/\lambda$。

经过一定的推导可发现,只有满足下列条件的倒易格点 $\boldsymbol{G}_{hkl}$ 才能出现衍射的极大值,即:

$$\boldsymbol{s} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 = \boldsymbol{G}_{hkl} \tag{6.5.7}$$

其中 s 称为散射动能转换。此式亦称劳埃方程,不难发现只要等式两边分别同乘(即求标量积)$a\lambda/2\pi$、$b\lambda/2\pi$ 或 $c\lambda/2\pi$,又利用 $\boldsymbol{k} = (2/\pi/\lambda)\boldsymbol{S}$ 的关系和 $\boldsymbol{G}_{hkl}$,$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ 的定义,式(6.5.7)就变换到 X 射线衍射中的劳埃方程式(6.3.2)的形式,所以和前面给出的劳埃方程等价。

由上述可见,低能电子衍射中的极大值(即衍射斑点),是晶体中倒易点阵格点的反映,所以可通过对衍射图的分析得到倒易点阵信息,从面推测晶体的表面

结构。此外还发现衍射强度 $I(S)$ 正比于晶体中原子沿 a、b、c 方向的数目 N_1、N_2、N_3 的乘积的平方，即

$$I(S) \propto (N_1 \cdot N_2 \cdot N_3)^2 \tag{6.5.8}$$

衍射斑点强度分布的半宽度(相当于斑点大小)正比于 $1/(N_1 \cdot N_2 \cdot N_3)$。

由于 LEED 的以上特性，它适用于研究表面的二维结构、重构、吸附、缺陷、相变、晶格振动和扩散等现象。例如清洁平整的 Ni(100)晶面可得到清晰的 LEED 图像[图 6.5.2(a)]，由 LEED 图像能直接推断表面二维结构。由图可得倒易基向量 $\boldsymbol{a}_1^*$、$\boldsymbol{a}_2^*$ 和相应的长度 a，由定义式(6.5.4)可知对于正交点阵(即 a,b,c 相互垂直)存在关系 $|a| = 2\pi/|\boldsymbol{a}^*|$，$|b| = 2\pi/|\boldsymbol{b}^*|$，于是可求得 Ni 表面的点阵结构[图 6.5.2(b)]。这个二维点阵反映了晶体表面的周期性结构，其重复周期是 $2\pi/\boldsymbol{a}^*$。当表面被气体分子吸附时，吸附分子也形成二维点阵结构，这种吸附层的结构也可用 LEED 测定。经 LEED 测定，C 在 Pt 表面的吸附具有和石墨一样的六边环状的二维结构。由于 LEED 峰的强度和峰的形状(半宽度)与晶体在晶格方向上的原子数目 N_1、N_2、N_3 有关，所以可利用 LEED 斑点的强度和分布了解表面的有序程度，镶嵌结构以及表面缺陷分布等情况，例如台阶的形状和大小、弯折、平台空位的位置和分布等等。总之，LEED 目前已成为测定晶体表面结构的最有效的方法。

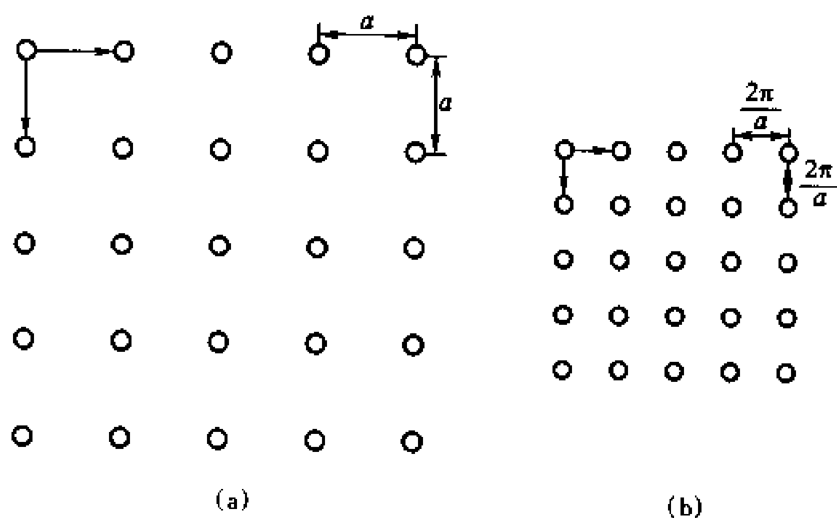


图 6.5.2 Ni (100) 晶体表面

(a) 低能电子衍射示意图图；(b) 表面格子

§6.6 X射线荧光光谱分析

6.6.1 X射线荧光分析方法及应用

1. 莫斯莱定律及定性分析方法

由于特征X射线产生于内层电子能级之间的跃迁,所以反映了该原子的结构特性与元素种类有关。1993年莫斯莱(Moseley H G)研究了特征X射线波长λ与元素的原子序数Z的关系。建立了数学表达式

$$\lambda = k(Z - s) - 2 \tag{6.6.1}$$

式中k、s为常数。式(6.6.1)称为莫斯莱定律。

荧光X射线的本质就是特征X射线,因此莫斯莱定律同样适用于荧光X射线,这是进行定性分析的基础。对于莫斯莱定律中的k、s常数,不同类型的谱线具有不同值。

每一种元素的特征X射线,包括一系列波长确定的谱线,且其强度比也是确定的。例如Mo($Z=42$),其特征X射线,K系有$K_{\alpha1}$(0.0709 nm)、$K_{\alpha2}$(0.0713 nm)、$K_{\beta1}$(0.0632 nm)等,其相对强度依次为100、50、14。L系有$L_{\alpha1}$(0.5406 nm)、$L_{\alpha2}$(0.5414 nm)、$L_{\beta1}$(0.5176 nm)等,其相对强度为100、12、50。

不同元素的同名谱线,其波长随原子序数增大而减小。如对于不同元素的$K_{\alpha1}$线,有Fe($Z=26$)为0.1936 nm;Cu($Z=29$)为0.1540 nm;Ag($Z=47$)为0.0559 nm;Pb($Z=82$)为0.0165 nm。

在实际定性分析中,根据选用的分光晶体(d值已知)与实测的2θ角值,用布拉格公式计算出波长。通常用几条谱线及其相对强度,对照谱线表,对有关峰进行鉴别,以防止谱线间干扰的影响,然后确定未知元素的存在。在鉴别峰时应把已知元素的峰挑选出来,剩下的峰再从最强线开始逐一进行识别。

2. 定量分析

在指定波长下,X射线荧光强度与被测元素的含量成正比,以此作为定量分析的依据。其比例系数与入射X射线强度、入射角度、照射的面积、荧光发射的检测角度、被激发元素用于分析检测荧光光谱线的效率以及被测元素对入射X射线和荧光X射线的吸收性质有关。当实验条件固定时,比例系数为常数。

(1) 影响定量分析因素　在X射线荧光定量分析中,测量的误差应全面考虑仪器、操作、标样、样品等因素,但以样品因素最为重要。

① 基体效应:基体指被分析元素以外的主量元素,而基体效应是指样品中基本化学组成以及物理、化学状态变化对分析谱线强度的影响。当初级入射的X射线照射样品,或样品中待测组分产生的X射线荧光发射时,都有部分辐射

穿过一定厚度的样品层，样品中的基体会对辐射有一定的吸收，导致X射线荧光强度减弱。另一方面，在初级X射线照射下，基体也会产生和发射出X射线荧光。若基体发射荧光的波长正好落在分析元素短波长吸收限时，将会使分析元素附加发生X射线荧光发射，从而增强X射线荧光强度。因而基体效应的影响包括了吸收和增强两种效应。

克服基体影响的办法有：a. 用轻元素作稀释物与样品混合均匀的稀释法；b. 将样品制得很薄的薄膜样品法；c. 用标样作工作曲线来校正的标样法。

② 不均匀效应：对于多相合金、粉末等不均匀材料，X射线荧光强度与颗粒大小有关，颗粒大吸收大，颗粒小荧光强。样品表面粗糙的材料也会影响荧光强度。

克服办法可用磨细粒度，制成液体或固溶体。粉末表面可以压实，固体表面可以刨光。

③ 谱线干扰：原子的X射线光谱比光学光谱简单，但对于复杂样品仍不可忽视。这种干扰可表现在同一系如K系特征谱线的不同元素之间，例如^{23}V K_β与^{24}Cr K_α间就会有部分重叠。不同系的不同元素之间，例如As K_α和Pb L_α之间，也可表现在不同衍射级次的衍射线之间部分重叠。

克服的办法有：a. 选择无干扰谱线；b. 降低X光管电压，使干扰元素不能激发，不产生干扰谱线；c. 改进仪器性能，提高分辨率；d. 在光路中安置滤光片。

(2) 定量分析方法　在X射线荧光定量分析法中，使用标准物比较的间接方法进行定量，具体方法有：

① 标准曲线法：配制一套系列标准样品，使其基体的组成和物理性质与待测样品相一致。在选定的工作条件下，分别测定标样和样品中待测元素分析谱线的强度，绘制标准曲线，并在标准曲线上查得待测元素含量。

此法简单，但对复杂样品难以获得具体相近的人工标样。

② 标准加入法：又称增量法，将样品分成n份，在$n-1$份样品中分别加入不同含量(≈1～3倍)待测元素。然后测定各样品的分析谱线强度。并以谱线强度对加入的元素含量作图，当待测元素含量较小时，可获得近似线形校正曲线，直线外推至横坐标(含量)交点，即为样品中待测元素含量。

此法应对被分析荧光强度作背景扣除，否则会使测定含量偏高。

③ 内标法：在样品和一系列标样中都加入相同的内标元素，测定各个样品的待测元素分析谱线的荧光强度I_L及内标元素内标谱线的荧光强度I_I，以I_L/I_I对系列标样中被测元素的含量作图，得内标标准曲线。由曲线查得样品中待测元素的含量。

要使内标法获得成功，需选择合适的内标元素，选择原则：a. 样品中不含此内标元素；b. 内标元素与待测元素具有相似的激发和吸收等性质。一般选择两

者的原子序数在 $Z\pm2$ 以内。当测定 $Z<23$ 的轻元素时，选 $Z\pm1$ 内；c. 内标元素和待测元素之间不产生相互作用。

此法可以减少实验测定条件在各次测量中不易控制的影响。

此外，为了提高定量分析的精度，尤其是在复杂基体效应或基体变化范围大的情况，要获得准确的分析结果，发展了直接的数学计算方法，如经验系数法、基本参数法、多重回归法、有效波长法等。由于计算机的发展，使复杂的数学处理变得十分迅速和简便。由于涉及内容较多，本书不作具体讨论。

3. 应用

X射线荧光分析方法是一种十分有效的成分分析方法，可作为原子序数5～92的元素的定性及定量分析，并可进行多元素同时检测，是一种快速、精密度高的分析方法，其检测限达 $10^{-5}\sim10^{-9}\,g\cdot g^{-1}$（或 $g\cdot cm^{-3}$）。已被应用于冶金、地质、化工、机械、石油、建筑材料等工业部门，以及物理、化学、生物、地学、医学、环境、空间、天文、考古等科学研究部门。分析应用范围不断扩大，已被定为国际标准(ISO)分析方法之一。

此外，X射线荧光分析还可用于冶金镀层、金属腐蚀、感光材料、磁性录音带等薄膜厚度和组成的测定，以及对被测体系进行物理化学作用过程中的动态分析。

X射线荧光法与原子发射光谱有许多共同之处，但它更具有谱线简单、方法特征性强、不破坏样品和分析含量范围广等突出优点。随着仪器技术及计算机技术的发展，它将成为元素分析的重要手段之一。

6.6.2 X射线荧光光谱仪

X射线荧光辐射由X射线荧光光谱仪进行测量。根据其分光的原理不同，X射线荧光光谱仪可分为波长色散和能量色散两大类型。

1. 波长色散型X射线荧光光谱仪

仪器的主要部件由X射线发生器、分光系统、检测系统及显示记录系统构成。此外，还配有为分光系统服务的真空系统，为检测器正比计数管配套的气体系统以及现代全自动仪器配套的电子计算机系统等辅助设备。图6.6.1给出了波长色散型X射线荧光光谱仪的结构。

(1) X射线发生器　X射线发生器由X光管和高电压发生器组成。荧光分析用的X光管功率较大，需用水冷却。一般分析重元素时选用钨靶，分析轻元素时选用铬靶，使用W－Cr靶材料的X光管可用于较广范围的元素测量。

高电压发生器一般输出为50～100 kV及50～100 mA，直流电源可获得更强的X射线。

(2) 分光系统　使用晶体分光器，其原理是由于晶体周期性的点阵结构，其

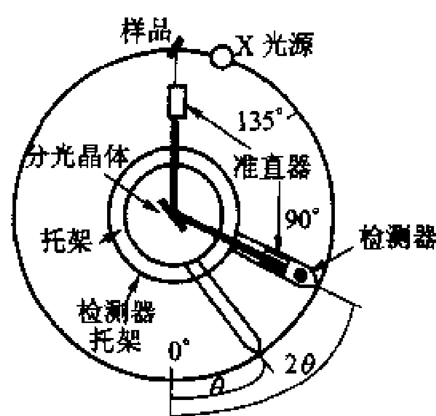


图 6.6.1 波长色散型X射线荧光光谱仪结构示意图

点阵常数与X射线的波长属于同一数量级，约 10^{-8} cm，它尤如一个天然光栅，晶面间距 d 值相当于光栅常数，根据衍射公式 $\lambda = \frac{2d}{n}\sin\theta$，即不同的特征X荧光射线对应不同的色散角 θ，从而利用晶体衍射现象，使不同波长的X荧光射线色散，以便选择待测元素的特征X荧光射线波长进行测定。常用的晶体分光器的材料见表6.6.1。

表 6.6.1 常用分析晶体的有关参数

名　称	2d 值/nm	测定元素范围
LiF(422)	0.1652	87 - Fr ~ 29 - Cu
LiF(420)	0.180	84 - Po ~ 28 - Ni
LiF(200)	0.4027	58 - Ce ~ 19 - K
磷酸二氢铵(ADP) (112)	0.614	48 - Cd ~ 16 - S
Ge	0.6532	46 - Pd ~ 15 - P
异戊四醇(PET) (002)	0.8742	40 - Zr ~ 13 - Al
右旋酒石酸乙二胺(EDDT) (020)	0.8808	41 - Nb ~ 13 - Al
硬脂酸铅(LOD)	10.04	12 - Mg ~ 5 - B

(3) 检测器　这是一个把X射线光子能量转化为电能的装置，常用的有正比计数器、闪烁计数器和半导体计数器。

① 正比计数器：其结构为金属材质的闭合圆筒，并作为阴极，中间安装有金属丝作阳极。圆筒腰两侧安有铍或云母制成的窗口，以透过X射线。管内充有90%工作气体(Ar、Kr等惰性气体)和10%的抑制气体(甲烷、丙烷等)。当在两电极间施加一定高电压时，进入计数器的X射线光子与工作气体产生非弹性碰撞。产生初始离子-电子对(Ar^+、e^-)，即光电离。初始电子被高压电场加速奔向阳极丝，途中撞击其他原子产生更多的离子对，产生连锁反应，在0.1～0.2μs时间内即可由一个电子引发 10^2～10^5 个电子。这种现象称为"雪崩"。大量电子在瞬间奔向阳极，使其电流突然增大，高电压下降，产生脉冲输出。在一

定条件下，脉冲输出幅度与入射X射线光子能量成正比。

② 闪烁计数器：它由闪烁晶体和光电倍增管组成。当X射线穿过铍窗进入闪烁晶体时，闪烁晶体吸收X射线并放出一定数量的可见光电子，再由光电倍增管检测，转换成电脉冲信号。脉冲高度与入射X射线光子能量成正比。常用的闪烁晶体为铊激活的碘化钠晶体，NaI(Tl)。

③ 半导体计数器：由掺有锂的硅(或锗)半导体做成，在n、p区之间有一个Li漂移区。当X射线穿过铍窗及p型非激活区后，作用于锂漂移区，由于锂的离子半径小，容易漂移穿过半导体，而且锂的电离能也较低，因此在其运动途径中形成电子－空穴对，它在电场作用下，分别移向n层及p层，形成电脉冲，脉冲高度与X射线能量成正比。

(4) 记录系统 记录系统由放大器、脉冲高度分析器、读数显示等三部分组成。其中脉冲高度分析器是关键部件。与光学光谱法中对辐射的检测不同，在X射线荧光中，检测器同时检测到不同波长的辐射，因为晶体衍射不同级次的辐射在同一掠射角时出现，同时不同物质的不同波长X射线可能在同一掠射同时被检测，如Al K_α $\lambda=0.8339$ nm与Ag $L_{\alpha2}$ $\lambda=0.4163$ nm，这时Al一级衍射和Ag的二级衍射会在同一θ角出现。不同X射线的能量可以相差几倍，通过检测器产生的脉冲幅度也有明显差别。脉冲高度分析器就是采用脉冲甄别电路，适当地调整基准电压和道宽电压，使脉冲电压高于基准电压，使其在道宽电压范围内的脉冲通过，而其余脉冲被阻挡。当使用小的道宽电压，改变基准电压，测出相应计数率，便可获得脉冲高度分布曲线，见图6.6.2。

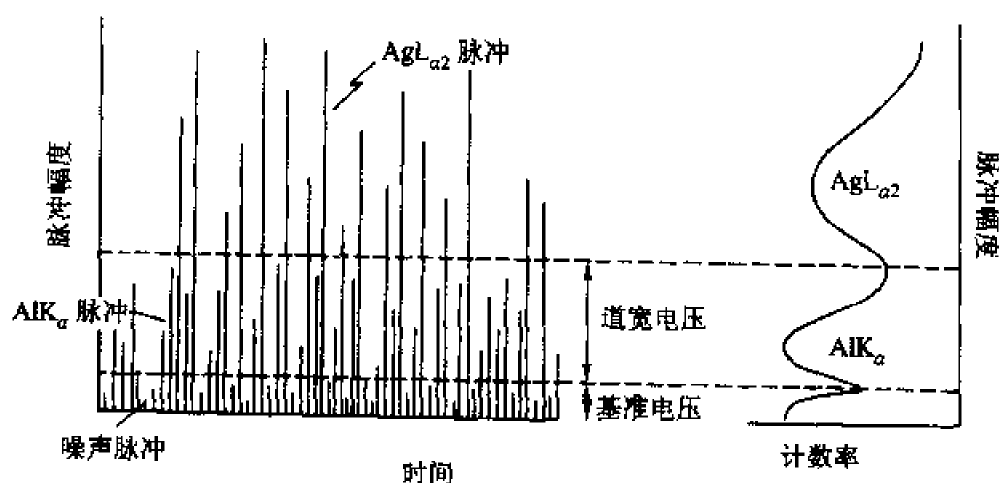


图6.6.2 脉冲高度分析器原理图

计数率坐标表示了X射线荧光的强度，而道宽电压通过的脉冲的高度代表了X射线的某一能量或波长，如图6.6.3(a)。在实际测量时，通过转动分光晶体角度，以2θ变化对相应的荧光强度变化作图，而获得荧光X射线光谱图。对

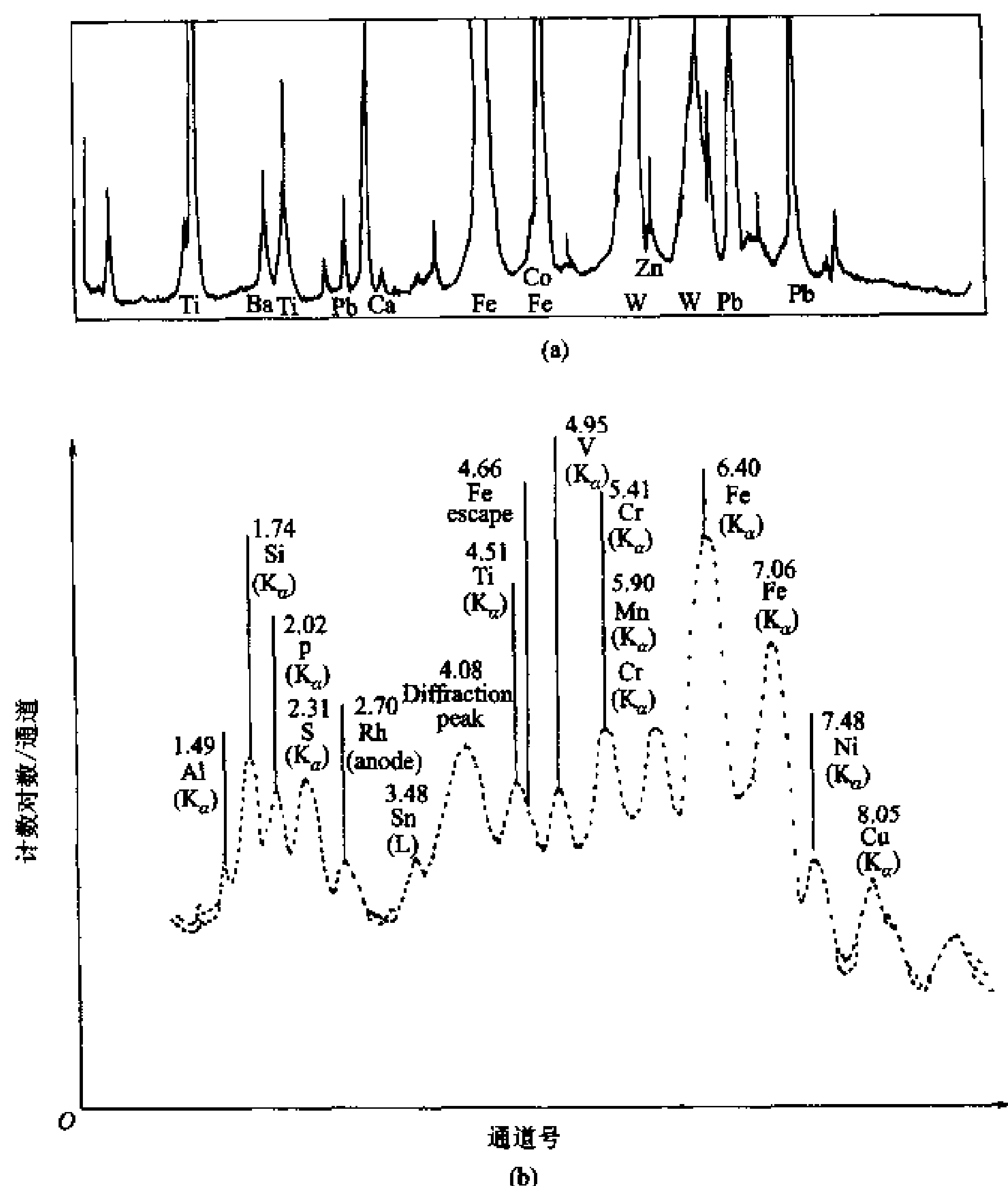


图 6.6.3　典型的 X 射线荧光光谱图

(a) 波长色散谱图；(b) 能量色散谱图(峰顶数值为能量 keV)

于已知晶面距 d 的晶体分光，可由式 $n\lambda = 2d\ \sin\theta$ 核算到波长表示横坐标。

2. 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

能量色散型 X 射线荧光光谱仪是将来自样品的 X 射线荧光不经分光直接由半导体检测器接收，并配以多道(1000 道以上)脉冲高度分析器，按脉冲幅度大小分别计数。以计数率即荧光强度为纵坐标，以脉冲幅度即通道号，或光子能量，或 X 射线荧光波长为横坐标，得到能量色散型仪器的荧光光谱，如图 6.6.3 (b)。

与波长色散型 X 射线荧光光谱仪相比，能量色散型仪器设备简单，紧凑，小

型化，检测灵敏度可提高 2～3 数量级，没有高次衍射谱线的干扰问题，并可同时测定样品中几乎所有元素。但对轻元素，仪器的分辨率有限，半导体检测器须在液氮下使用和保存，连续光谱构成的背景较大是能量色散型仪器存在的主要问题。

习 题

1. 画出由正六边形无限伸展构成的石墨分子平面层形结构，并从结构中引出点阵结构单位。已知分子中相邻 C 原子的键长是 142 pm。请指出正当结构单位中基向量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的长度和它们之间的夹角。每个结构单位包括几个碳原子和几个 C—C 化学键？

2. 三个晶面与晶轴分别相交于$(2a,3b,c)$，(a,b,c)及$(2a,b,-c)$。写出它们各自的晶面指标。

3. 已知一组平面点阵上的所有点阵点(x,y,z)满足方程式 $2x+y+3z=N(N=0,\pm1,\pm2,\cdots)$。试求这些平面点阵在 a,b,c 三个轴上的截长和它们的晶面指标；试指出这组平面点阵中不同 N 值的平面点阵之间的关系，并简述理由。

4. 应用立体几何知识证明平面正交格子(即 $a\neq b,\alpha=\beta=90°$)中，晶面距离 $d_{h^*k^*}$ 的计算公式是 $d_{h^*k^*}=1/[(h^*/a)^2+(k^*/b)^2]^{1/2}$，当 $a=b,\alpha=\beta=90°$的正方格子时，上式就简化为 $d_{h^*k^*}=a/[h^{*2}+k^{*2}]^{1/2}$。

5. 根据上题公式，试证明平面点阵组$(h^*k^*l^*)$中，每个平面点阵上点阵点的密度为 $1/a^2(h^{*2}+k^{*2}+l^{*2})^{1/2}$，阐明平面点阵指标$(h^*,k^*,l^*)$与面间距 $d_{h^*k^*l^*}$ 以及面密度之间的关系。

6. 若立方素格子边长为 540 pm，分别计算晶面指标为(100)，(110)，(111)及(321)的晶面簇的晶面距离和点阵点的面密度。

7. 若正交素格子边长为 $a=220$ pm，$b=180$ pm，$c=720$ pm，分别计算晶面指标为(100)，(110)，(111)及(321)的晶面簇的晶面距离和点阵面密度。

8. 金红石(TiO_2)晶体结构中，晶胞参数是 $a=b=458$ pm，$c=298$ pm，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，其中原子分数坐标为 Ti：(0, 0, 0)，(0.5, 0.5, 0.5)；O：(0.31, 0.31, 0)，(0.69, 0.69, 0)，(0.81, 0.19, 0.5)，(0.19, 0.81, 0.5)。计算在(001)晶面上相邻 Ti 和 O 原子的几种 Ti—O 键长。

9. 试说明为什么 14 个点阵型式中无立方底心、四方面心、四方底心及单斜底心。

10. 对立方素格子计算晶面距离的公式 $d_{h^*k^*l^*}=a/[h^{*2}+k^{*2}+l^{*2}]^{1/2}$进行修正以适合体心立方 I 和面心立方格子 F。

11. 试说明以立方面心格子的对角线上两个顶点和六个面心点组成的平行六面体具有什么对称性，它所占的体积与立方面心格子的体积比是多少？

12. 对某正交晶系的晶体沿 a,b,c 三个晶轴方向摄取三张回转图，从三张图上分别量出各个层线间距值为：$H_1=7.1$ mm，$H_2=6.6$ mm，$H_3=11.0$ mm(H_n 代表第 n 层线与 0 层线的间距)，已知照相机半径为 60 mm。计算三个晶轴参数 a,b,c(设入射 X 射线波长 $\lambda=154$ pm)。

13. 已知尿素晶体的密度 $\rho=1.335$ g.cm^{-3}，在其外形中观察到有一个四重反轴 $\bar{4}$，另外有与 $\bar{4}$ 垂直的$\underline{2}$ 轴和与 $\bar{4}$ 轴平行的 m($\underline{2}$ 与 m 法线交角为 45°)。它的点群为 D_{2d}，在 $\bar{4}$ 方向，

$\underline{2}$方向和 m 面的法线方向拍摄了三张回转图，计算得相应直线点阵的周期是 473 pm，567 pm，802 pm。

(1) 指出尿素的晶系，晶胞参数 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 并计算晶胞中分子数。

(2) 计算衍射 112，121，211 的布拉格角(所用 X 射线为 Cu K_α 射线)。

(3) 设粉末照相机半径为 5.0 cm，推算尿素粉末图上的上述衍射所对应的粉末弧线的 $2L$ 值。

14. 利用 $\lambda=179.0$ pm 的 X 光源对某一立方晶系晶体粉末照相，其反射依次发生在下列布拉格角：10.6°，12.3°，17.6°，20.8°，25.4°，27.6°，28.4°。试计算该物质的 a 值，并确定其点阵类型。

15. 用直径为 57.3 mm 的相机测得铜粉末的衍射数据如下：

L/mm 22.0 25.7 37.7 45.2 47.8 58.7 68.5 72.8

所用的 X 射线为 Cu K_α 射线($\lambda=154.18$ pm)，铜是立方晶系，它的密度为 8.92 g.cm^{-3}。求：(1) 铜的点阵型式；(2) 晶胞参数；(3) 每个晶胞中所含原子的数目。

16. 计算 NaCl 晶体的结构因子。

17. 已知 C_6H_6 分子是平面正六边形构型，C—C 键长相等。试写出 C_6H_6 的电子衍射计算公式(考虑到氢的 Z_H 很小，为简化讨论，可忽略氢原子散射对整个衍射的贡献)。

18. 用电压 $V=40\ 000$ V 的电子衍射测得 CCl_4 蒸气的电子衍射图。其中强度最大的衍射角等于 1°32′，2°40′和 4°54′，已知 CCl_4 是正四面体结构。求 C—Cl 键长。

19. 已知正交晶胞的边长 a,b,c 分别是 0.75 nm，0.94 nm 和 0.92 nm。试分别求(321)，(642)，(331)和(993)晶面之间的面间距。

20. 一立方晶系的(111)衍射的 θ 角为 11.2°，所用 X 射线为 Cu 的 K_α，其波长 $\lambda=154$ pm。试求该立方晶系的晶胞参数 a。

21. (1) 已知当用波长 $\lambda=71.0$ pm 的 Mo 靶 X 射线照射立方晶系的钋(Po)单晶，得到一系列 2θ 角为 12.1°，17.1°，21.0°，24.3°，27.2°，29.9°，34.7°，36.9°，40.9°，42.8°。试决定晶胞类型和晶胞常数 a。

(2) 同样条件测试另一个立方晶体得 2θ 角为 10.4°，14.8°，18.2°，21.0°，23.6°，25.8°，27.7°。试求晶胞类型和晶胞常数 a。

22. 已知一立方晶体，在波长为 137 pm X 射线作用下产生的衍射角 θ 分别是 10.7°，13.6°，17.7°和 21.9°。已知 17.7°处衍射对应的是(111)平面。请对另外三条线指数化。

23. 已知铜的 K_α 射线包含两个分量，其波长分别为 $\lambda_1=154.433$ pm 和 $\lambda_2=154.051$ pm，照相机的半径为 5.74 cm，粉末样品置于相机中心。问此 X 射线两个分量对于由面间距为 77.8 pm 晶面产生的两条衍射线的间距为多少?

24. 计算分别被下列电场加速的电子射线的波长：(a) 1.0 kV，(b) 10 kV，(c) 40 kV。

25. 试证明：(1) 晶体中若 a 方向上有 2_1 螺旋轴存在，则 h 为奇数时，$|F_{h00}|=0$；(2) 晶体中若在$(a+b)$方向上有 n 滑移面存在，则 $h+k$ 为奇数时，$|F_{hk0}|=0$。

26. 已知 Cr 为立方体心结构，晶胞常数 $a=0.288$ nm，在一半径为 10.0 cm 照相机内，用 Co 的 K_α 线($\lambda=1790$ pm)照射。请预测所得到的粉末衍射图。峰的位置可用峰线距中心线的距离表示。

27. 若金属 Ag 是立方晶系,在 154.18 pm 的 X 射线照射下在 33°内的衍射线只有 19.076°,22.171°和 32.256°三条。试决定其晶胞类型、晶胞参数和银的密度。

28. 在波长为 154.0562 pm 的 X 射线照射下,金刚石晶体从 100 K 加热到 300 K,其(111)衍射线从 22°2′25″位移到 21°57′59″。试求金刚石的热膨胀系数。

29. 在 1994 年 Radaelli P G 等在科学杂志(Science)265,380 上报道了他们合成的在 45 K 以下的超导材料以及它的结构,该化合物具有 4 方晶胞的层状结构 $Hg_2Ba_2YCu_2O_{8-\delta}$,晶胞参数为 $a=0.38606$ nm 和 $c=2.8915$ nm,每个晶胞包含两个式量单位,当化合物中部分 Y 被 Ca 取代后,它的晶胞体积改变小于 1% 时,它具有超导特性,此时化合物晶体密度为 $7.651 g.cm^{-3}$,式量可写成 $Hg_2Ba_2Y_{1-x}Ca_xCu_2O_{7.55}$。请估计 Ca 的含量。

30. 金刚石具有立方面心晶格,每个单胞含 8 个碳原子,其坐标是 4 个在点阵点上,另外 4 个在点阵点位移(1/4,1/4,1/4)的位置。试计算金刚石的结构因子 $F_{h,k,l}$。

参考阅读材料

1. 徐光宪,王祥云 . 物质结构 . 北京:高等教育出版社,1987
2. 唐有祺 . 结晶化学 . 北京:高等教育出版社,1957
3. 邓景发,范康年 . 物理化学 . 北京:高等教育出版社,1997
4. Atkins P W. Physical Chemistry. Oxford University Press, 1998
5. 魏诠,王凤山,黄东律等 . 近代结构分析 . 长春:吉林大学出版社,1989
6. 游效曾 . 结构分析导论 . 北京:科学出版社,1982
7. 周公度 . 晶体结构测定 . 北京:科学出版社,1981
8. Stout G H and Jensen L H. X-Ray Structure Determination. Macmillan, 1968
9. Rymer T B. Electron Diffraction. Methuen, 1970
10. Bacon G E. Neutron Diffraction. 2nd ed. Oxford, 1962

第七章　电子能谱

电子能谱，就是用一定能量的电子束或光子与样品表面相互作用，使样品表面原子中不同能级的电子激发成自由电子，这些电子带有样品表面的信息，并具有特征能量，收集这些电子并研究它们的能量分布，从而得到电子强度（电子数目）按其能量的分布曲线。它是近几十年在电子技术、弱信号探测技术和超高真空技术迅猛发展的基础上建立起来的一种研究表面的新颖分析技术。根据使用的激发源的不同，电子能谱又分为X射线光电子能谱（X－Ray Photoelectron Spectroscopy，简称XPS）、紫外光电子能谱（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy，简称UPS）和俄歇电子能谱（Auger Electron Spectroscopy，简称AES）。

自从20世纪60年代末第一台商品化的电子能谱仪问世以来，由于其分析的非破坏性和高表面灵敏度，电子能谱法在化学研究，尤其是在结构分析和固体表面分析上得到了广泛应用。目前，在材料科学、电子学、环境科学、表面科学、催化以及其他一些基础理论研究领域中日益发挥着越来越重要的作用。本章将主要介绍常用的紫外光电子能谱（UPS）、X射线光电子能谱和俄歇电子能谱。通过介绍，对电子能谱的基本原理、仪器装置、谱图分析及它们的一些实际应用有一个概貌性的了解。

§7.1　电子能谱的基本原理

光电子能谱法是由瑞典Uppsala大学西格伯（Siegbahn K）等经十余年的努力建立起来的，其依据的基本原理就是光电效应。当能量为 $h\nu$ 的单色光打到样品上时，样品中的原子将吸收其能量，从而使电子脱离原子成为自由电子逸出。在原子轨道中的电子只要其结合能 E_b（或电子的电离能 I）小于 $h\nu$ 就会被激发成具有一定动能 E_k 的自由电子，即光电子。与此同时，还能产生俄歇电子和荧光X射线等。图7.1.1是气体中的自由原子受激产生光电子的示意图，该过程的能量关系可用以下关系式表示：

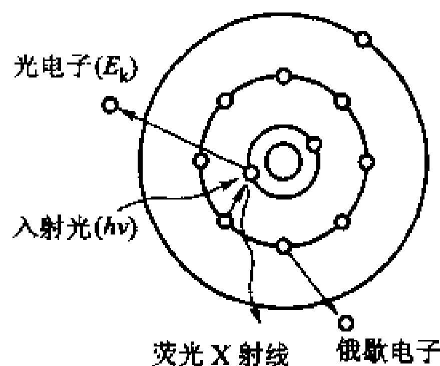


图7.1.1　原子受激产生光电子的示意图

$$h\nu = E_b + E_k + E_r \tag{7.1.1}$$

式中 $h\nu$ 为入射光能量；E_k 为光电子动能；E_b 为原子的始终态能量差，可以看成是发射的光电子的结合能；E_r 为原子的反冲能量，可按下式计算：

$$E_r = \frac{1}{2}(M - m)v_a^{*2} \tag{7.1.2}$$

M 和 m 分别代表原子和电子的质量，v_a^* 为激发态原子的反冲速度。由于电子的质量相对于原子是很小的，因此反冲速度 v_a^* 非常小，所以 E_r 通常也很小（<0.1 eV），可以忽略不计，故式(7.1.1)可简化成：

$$h\nu = E_k + E_b \tag{7.1.3}$$

对于孤立原子，轨道结合能就是把电子从所在轨道移到真空能级，使其完全脱离核势场所需的能量，是以真空能级为能量零点的。对于固体样品，必须考虑晶体势场和表面势场对光电子的束缚作用，通常选取费米(Fermi)能级(即 0K 时固体能带中充满电子的最高能级)为结合能的参考点。因此，固体样品的 E_b，就是某能级上的电子跃迁到费米能级所需的能量。而电子由费米能级激发到真空成为自由电子所需的能量则称为逸出功，或功函数(ϕ)。因此电子从固体样品表面激发的能量关系为：

$$h\nu = E_k + E_b + \phi \tag{7.1.4}$$

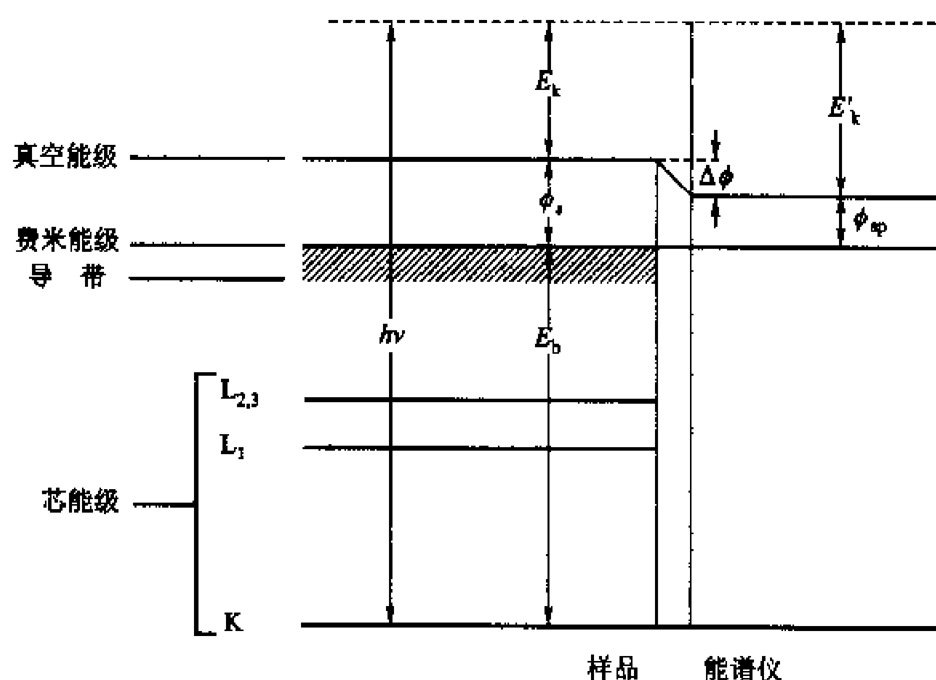


图 7.1.2 导电固体光电子能谱中的能量关系示意图

在光电子能谱实验中，样品在光的照射下不断电离出电子，于是样品上正电荷增加，电位不断升高，使测量出现误差。采用样品和仪器保持良好电气接触的方式，以减少正电荷堆积的影响。对导电的固体样品，当它和谱仪的电接触保持良好时，两者费米能级是一致的，此时仪器和样品的相对能级关系如图 7.1.2 所示。由于样品和仪器的功函数 ϕ_s 和 ϕ_{sp} 可能不同，当电子离开样品表面进入仪器系统时会受到 ϕ_s 和 ϕ_{sp} 两者所形成电势的影响，从而在仪器中实际测到的电子动能为：

$$E'_k = E_k - (\phi_{sp} - \phi_s) = h\nu - E_b - \phi_{sp} \tag{7.1.5}$$

或

$$E_b = h\nu - E'_k - \phi_{sp} \tag{7.1.6}$$

即是固体样品的光电子能量公式。其中仪器功函数 ϕ_{sp} 对每台谱仪来说通常是一个定值(一般为几个 eV)，与样品无关，可以通过测定已知电子结合能的导电样品所得到的光电子能谱图来确定。固定入射光束的能量 $h\nu$、用电子能谱仪测量光电子的动能 E'_k，就可以得到电子在原子轨道上以费米能级为能量参考点的结合能 E_b。

XPS 通常采用能量为 1000～1500 eV 的 X 射线源，能激发深层芯能级的电子。因为周期表中每一种元素的原子结构都不同于其他元素，其内层电子的结合能是特征性的，这样就可以用 XPS 来鉴别化学元素。

UPS 通常采用 He 气放电产生的 He Ⅰ (21.2 eV)或 He Ⅱ (40.8 eV)共振线作激发源。与 X 射线源相比，其能量较低，只能使原子的较高占据能级的价电子电离，所以它主要用于研究价电子和能带结构的特征。

用 X 射线作激发光源时，样品经一次激发除得到光电子外，外层电子向内层跃迁过程中释放的能量，又使核外另一电子激发成为自由电子，或发射特征 X 射线(见图 7.1.1)。收集这两种信号，就分别得到俄歇电子谱和 X 射线荧光光谱。虽然，X 射线也可以用来激发俄歇电子，目前使用的 AES 都用电子作激发源，因为电子激发得到的俄歇电子谱强度较大。

光子或电子在轰击样品表面的同时，能深深地穿透到样品的基质中去。然而，基质内部产生的光电子或俄歇电子，在逸出的路径上受到非弹性碰撞的概率很大，它们的能量很快就衰减，几乎不出现在预期的电子能谱图上。这样实际能探测的信息深度只有表面几个至十几个原子层。由于电子能谱与表面有这样的关系，所以通常用来作为表面分析的方法。

§7.2 紫外光电子能谱

紫外光电子能谱(UPS)是利用能量在 16～41 eV 的真空紫外光子照射被测

样品，测量由此引起的光电子能量分布的一种谱学方法。忽略分子、离子的平动与转动能，紫外光激发的光电子能量满足如下公式：

$$E_k = h\nu - E_b - E_v \tag{7.2.1}$$

其中 E_k 为光电子动能、E_b 为电子结合能、E_v 为分子或离子的振动能。由于紫外光源能量较低，线宽较窄（通常约为 0.01 eV），只能使原子的外层电子，即价电子、价带电子电离，并可分辨出分子的振动能级，所以紫外光电子能谱主要用于研究价电子和能带结构的特征。另外这些特征受表面状态的影响较大，因此 UPS 也是研究样品表面态的重要工具。能带结构和表面态情况是与化学反应和固体特性密切相关的，因此当今 UPS 被广泛地用来研究气体样品的价电子和精细结构以及固体样品表面的原子、电子结构。

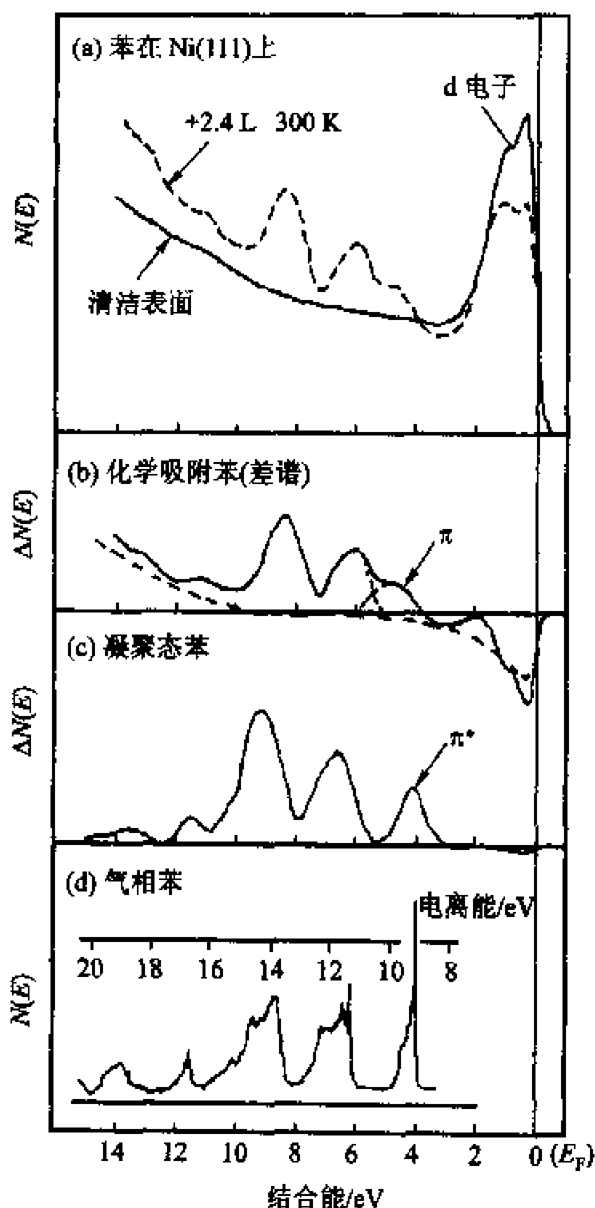


图 7.2.1 苯在 Ni(111)上的 UPS 谱

7.2.1 谱图特征

紫外光电子谱图的形状取决于电离后离子的状态和人射光子的能量以及具体的实验条件，通常能观测到尖锐峰、一组大约等间距分布的峰线、比较圆滑的“馒头峰”等等。

图 7.2.1 为苯分子吸附在 Ni(111)面上的 UPS 谱图。对气相分子，由子气体放电共振线给出的紫外光其自然线宽较窄的缘故，因此在 UPS 谱中能观测到振动精细结构，如图 7.2.1(d)所示。比较图(c)和(d)可以看到凝聚的苯分子的谱带明显增宽，并失去精细结构。但苯分子化学吸附以后，图谱发生了较大变化，如图(a)和图(b)所示，π 带发生了位移。分子吸附与凝聚过程，各峰值的相关图（图 7.2.1）清楚地表明，处于较深能级的 σ 轨道与气相比较变化不大，说明没有参与表面的成键。能标零点的

位移可归结为弛豫过程的影响;对于凝聚相,此值 $\Delta E \approx 1.4 \sim 1.7$ eV,而有化学吸附产生时,此值可达 3.2 eV,这可解释为附加的金属屏蔽作用。

UPS 谱图中横坐标为分子的电离能(在 UPS 中,习惯上以电离能代替价电子结合能)或等价为光电子动能。当分子吸收一个光子发射出一个光电子时,价电子的电离能 I_n 与入射光子能量 $h\nu$ 和光电子动能 E_n 关系是:

$$E_n = h\nu - I_n \tag{7.2.2}$$

由于分子在通常条件下处于基态,具有固定的能量,按库泊曼(Koopmans)定理,从分子轨道中电离一个电子所需的能量近似等于该分子轨道的哈特利-福克(Hartree-Fock)的轨道能($-\varepsilon_i$),因此光电子能谱提供了分子轨道的直接测定和分子中电子结构的知识,为分子轨道理论提供了强有力的实验基础。

按式(7.2.2),原则上样品分子中的一个占据分子轨道能级上电子的电离对应于光电子能谱图中的一个谱峰。但由于分子内部各种复杂的相互作用,实际谱峰要复杂得多。主要原因有以下几个方面。

7.2.2 振动精细结构

对于同一电子能级,分子还可能有许多不同的振动能级,而同一振动能级还可能有许多不同的转动能级。由于电子能级间隔远大于振动能级间隔,而振动能级又远大于转动能级,因此当入射紫外光子与分子发生相互作用导致电子能级变化时,必然也引起振动和转动能级的变化。此外分子的平动能也将发生改变。由于分子的平动和转动能量级差很小,UPS 实验几乎分辨不出,因此实际测得的紫外光电子能谱图既有结合能峰,又有振动精细结构。

在室温下一般分子 M 处于振动基态($\upsilon=0$),而离子 M^+ 可处于各种振动激发态($\upsilon'=0,1,2,\cdots$),于是式(7.2.2)应改为:

$$E_k = h\nu - I_n^{(a)} - [E'_v(\upsilon') - E'_v(0)] \tag{7.2.3}$$

其中 $E'_v(\upsilon')$ 和 $E'_v(0)$ 分别代表 M^+ 的 υ' 振动态和振动基态的能量,$I_n^{(a)}$ 由分子 M 的振动基态到离子的振动基态的电离能,称为绝热电离能。

以简单的双原子分子为例。图 7.2.2 左边所示为 CO 光电子能谱,其对应的 CO 和 CO^+ 的势能曲线如图 7.2.2 右边部分所示。电离后离子基态($\tilde{X}$)的位能曲线最低点不改变,因此它是一个非键电子的电离产生的,在光电子谱图上表现出一个很强的振动跃迁线,对应于从 $\upsilon=0$ 到 $\upsilon'=0$ 的跃迁,旁边的两个振动峰则对应于较小概率的相互作用。第二条谱带为 $(1\pi)^{-1}$,对应于从 CO 的 $^1\Sigma^+$ 电子态到 CO^+ 的 $^2\Pi$ 电子态的跃迁。由于移走的是成键电子,电离后离子的位能曲线向核间距变大的方向移动,导致振动能级间隔比分子的小,振动峰的能量

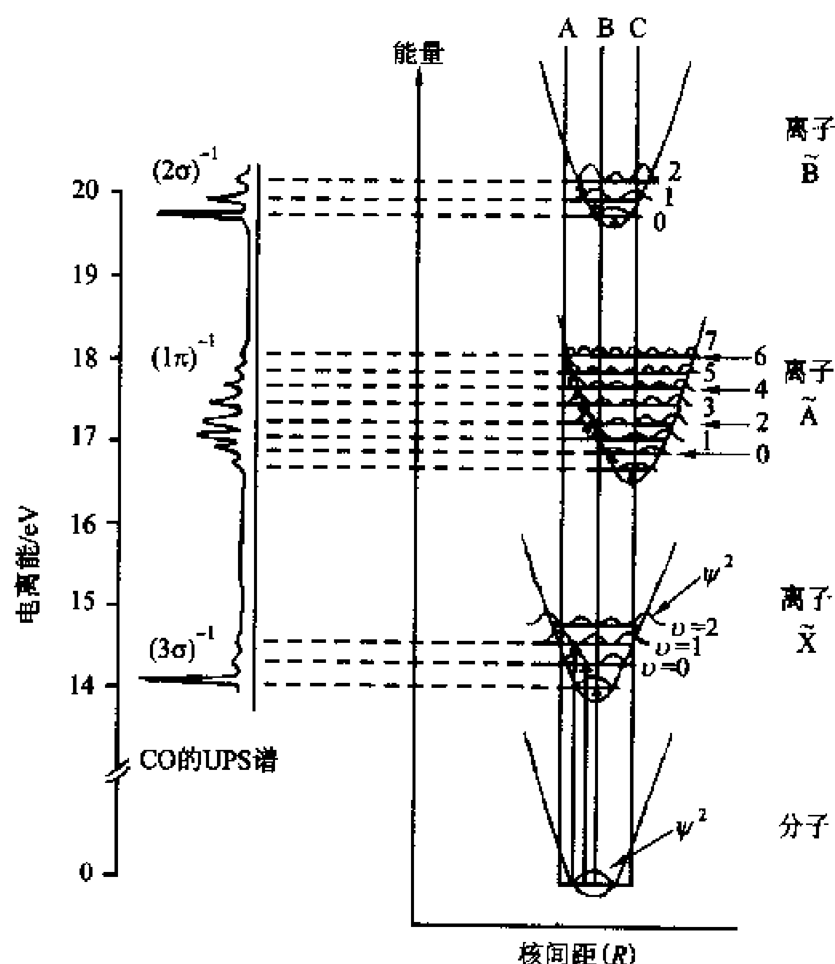


图 7.2.2 CO 的光电子能谱及其相关能级图

间距变小,各振动峰的强度与富兰克－康顿因子成比例。如果电子从反键轨道电离,则离子的位能曲线向核间距变小的方向移动,导致振动能谱峰的能量间距比分子的大,氧分子的光电子能谱中电离能在 12～13 eV 处的谱带就是这种情况(见图 7.2.5)。因此从光电子能谱的振动精细结构和峰的间距可判断被电离电子所在的分子轨道成键的特征。

7.2.3 自旋－轨道耦合

对于闭壳层的分子或原子,当其中的一个电子被激出形成离子态后,它的总的自旋量子数就不为零,于是电子自旋和它的轨道角动量之间存在的磁相互作用,即自旋－轨道耦合的结果导致其能级发生分裂,形成两个具有不同能量的态,例如,轨道量子数为 l,即得 $j_1 = l - 1/2$,$j_2 = 1 + 1/2$,它们的能量差值:

$$\Delta E_j = E_{j1} - E_{j2} \tag{7.2.4}$$

称为自旋－轨道耦合常数。在高分辨的光电子能谱仪中能观测到这种分裂导致的两个峰,并测出耦合常数。图 7.2.3 给出了自旋－轨道耦合分裂的简单例子。

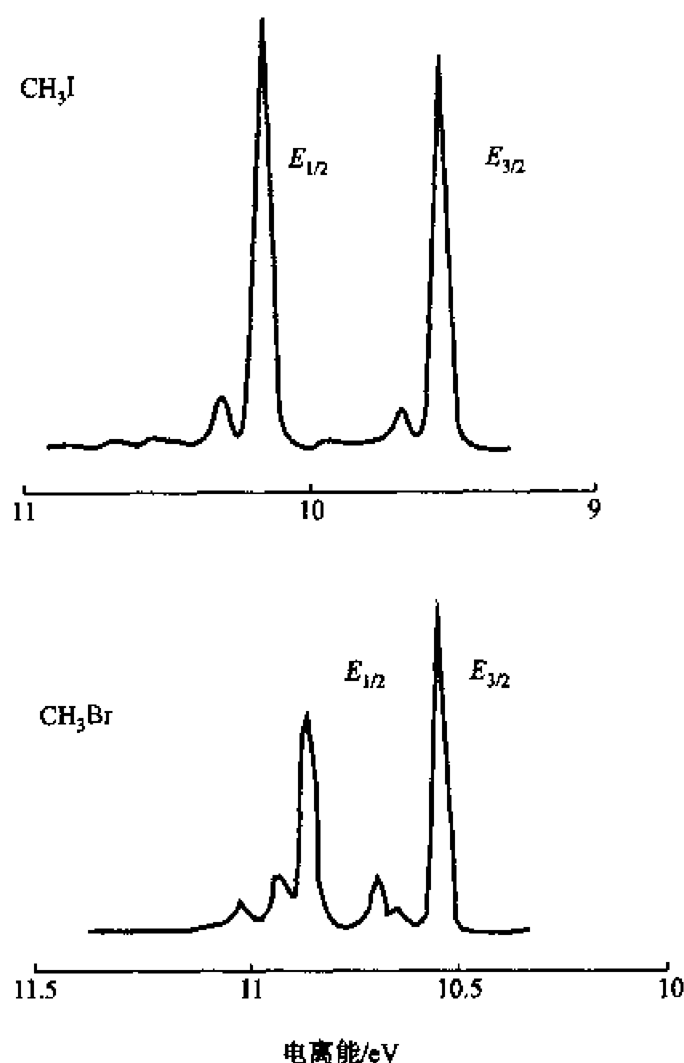
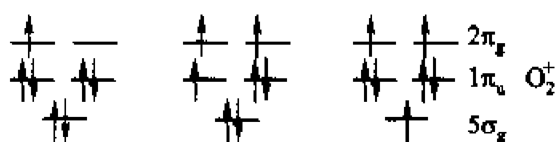


图 7.2.3　CH_3I 和 CH_3Br 的 UPS 谱图

在这类化合物中，卤素原子的孤对电子为 e 轨道，电离时给出 ^2E 态，分裂成 $E_{3/2}$ 和 $E_{1/2}$ 两个组分。



7.2.4　自旋－自旋耦合

对开壳层分子，当其他成对电子中一个被激发发射出来后，留下一个未配对电子。与原来未配对电子的自旋相互作用可出现平行和反平行两种情况，从而，使 M^+ 有两种不同能量状态，并使光电子能量也不同，引起谱线的分裂。

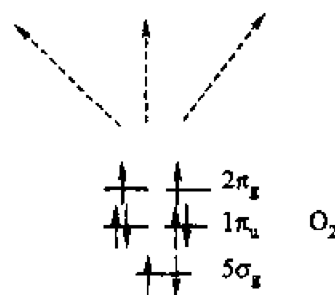


图 7.2.4　O_2 和 O_2^+ 的分子轨道示意图

例如开壳层分子 O_2，其基态是

两个电子平行自旋的三重态$^3\Sigma_g^-$（$\cdots\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^2$），一个$\pi_g$电子的电离产生$O_2^+$的基态$X^2\Pi_g$。如一个电子从$\pi_u$轨道电离，由于两个未成对电子的耦合作用，将给出两个态$a^4\Pi_u$和$A^2\Pi_u$。当一个电子从σ_g轨道电离后，同样的，由于自旋耦合作用，也给出两个态：$b^4\Sigma_g^-$和$B^2\Sigma_g^-$，图7.2.4和图7.2.5分别给出了O_2和O_2^+的分子轨道及O_2的He(Ⅰ)光电子能谱图。

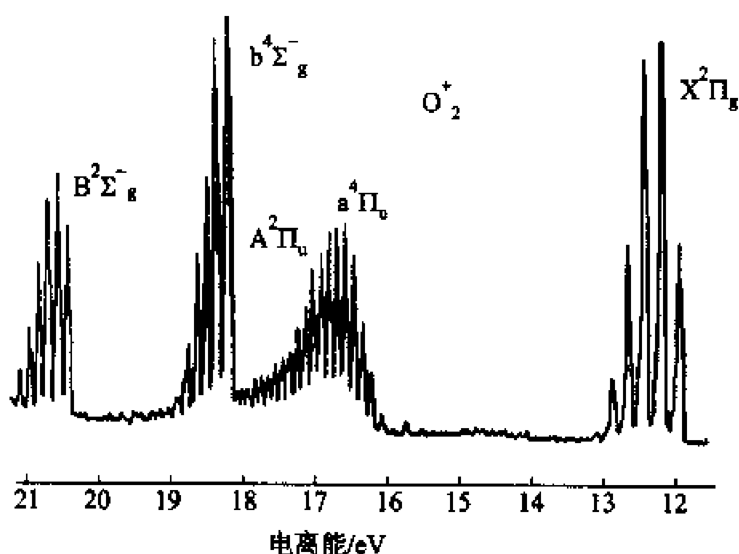


图7.2.5 O_2的He(Ⅰ)光电子能谱图

由上所述，UPS的谱带结构和特征直接与分子轨道能级次序、成键性质有关。因此UPS对分析分子的电子结构是非常有用的一种技术。

§7.3 X射线光电子能谱

X射线光电子能谱(XPS)是利用波长在X射线范围的高能光子照射被测样品，测量由此引起的光电子能量分布的一种谱学方法。样品在X射线作用下，各种轨道电子都有可能从原子中激发成为光电子，由于各种原子、分子的轨道电子的结合能是一定的，因此可用来测定固体表面的电子结构和表面组分的化学成分。在后一种用途时，一般又称为化学分析光电子能谱法(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，简称ESCA)。与紫外光源相比，X射线的线宽在0.7 eV以上，因此不能分辨出分子、离子的振动能级。此外，XPS在实验时样品表面受辐照损伤小，能检测周期表中除H和He以外所有的元素，并具有很高的绝对灵敏度。因此XPS是目前表面分析中使用最广的谱仪之一。

7.3.1 谱图特征

图 7.3.1 为表面被氧化且有部分碳污染的金属铝的典型的 XPS 图谱。其中图(a)是宽能量范围扫描的全谱，主要由一系列尖锐的谱线组成；图(b)则是图(a)低结合能端的放大谱，显示了谱线的精细结构。从图上我们可得到如下信息：

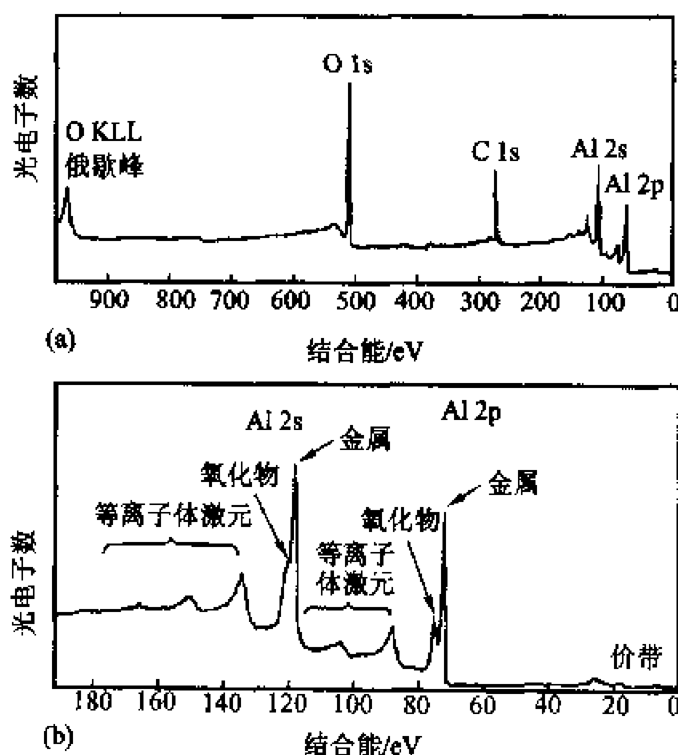


图 7.3.1 表面被氧化且有碳污染的金属铝的 XPS 谱图
(激发源为单色 Al K_α) (a) 全扫描图；(b) 扩展图

(1) 图中除了 Al 2s 和 Al 2p 谱线外，O 1s 和 C 1s 两条谱线的存在表明金属铝的表面已被部分氧化并受有机物的污染。谱图的横坐标是轨道电子结合能。由于 X 射线能量大，面价带电子对 X 射线的光电效应截面远小于内层电子，所以 XPS 主要是研究原子的内层电子结合能。由于内层电子不参与化学反应，保留了原子轨道特征，因此其电子结合能具有特定值。如图所示，每条谱线的位置和相应元素原子内层电子的结合能有一一对应关系，不同元素原子产生了彼此完全分离的电子谱线，所以相邻元素的识别不会发生混淆。这样对样品进行一次宽能量范围的扫描，就可确定样品表面的元素组成。

(2) 从图 7.3.1(b)可见，在 Al 2s 和 Al 2p 谱线高结合能一侧都有一个肩峰。如图所标示，主峰分别对应纯金属铝的 2s 和 2p 轨道电子，相邻的肩峰则分别对应于 Al_2O_3 中铝的 2s 和 2p 轨道电子。这是由于纯铝和 Al_2O_3 中的铝所处

的化学环境不同引起内层轨道电子结合能向高能方向偏移造成的。这种由于化学环境不同而引起内壳层电子结合能位移的现象叫化学位移。研究表明，大多数非金属原子的化学状态和金属的氧化状态在很多情况下是可以区分的，这样，我们就可根据内壳层电子结合能位移大小判断有关元素的化学状态。

(3) 谱图的纵坐标是光电子的强度，通常以单位时间内接收到的光电子数表示。光电子峰的强度与产生该信号的元素含量及电子的平均自由程和样品原子各个能级的光致电离截面等有关。在相同激发源及谱仪接收条件下，充分考虑这些因素后，可以用每个谱峰所属面积的大小作表面元素的定量分析。

(4) 此外，谱图还显示出 O 的 KLL 俄歇谱线、铝的价带谱和等离子体激元等伴峰结构。这些伴峰常与样品的电子结构密切相关。在分析 XPS 谱图时，特别要注意把伴峰与主峰的化学位移峰区别开来以避免相互混淆，导致错误的结论。

7.3.2　化学位移

化学结构的变化和原子价态的变化都可以引起谱峰有规律的位移。化学位移在 XPS 中是一种很有用的信息，通过对化学位移的研究，可以了解原子的状态、可能处于的化学环境以及分子结构等。如纯铝，其 2p 轨道电子结合能为 72.9 eV，当它被氧化成为正三价的铝离子时，其 2p 轨道电子结合能为74.7 eV，增加了 1.8 eV(见图 7.3.1)。又例如聚对苯二甲酸乙二酯，此化合物中有三种完全不同的碳：苯环上的碳、羰基中的碳和连接对苯二甲酸单元上的—CH_2—基中的碳。每种碳都处于不同的化学环境中，因此呈现不同的化学位移，导致碳的 1s 峰出现在谱线不同的位置上，如图 7.3.2 所示。从图还可以看出，在这种分子中两种氧原子所处的化学环境不同也反映在氧的 1s 谱中。

化学位移现象可以用原子的静电模型来解释。内层电子一方面受到原子核强烈的库仑作用而具有一定的结合能，另一方面又受到外层电子的屏蔽作用。当外层电子密度减少时，屏蔽作用将减弱，内层电子的结合能增加；反之则结合能将减少。因此当被测原子的氧化价态增加，或与电负性大的原子结合时，都导致其结合能的增加。由此可从被测原子内层电子结合能变化来了解其价态变化和所处化学环境。

一般地，对有机物来说，同样的原子在具有强电负性的置换基团中比在弱电负性基团中可能会呈现出较大的结合能。同样地，在无机化合物中不同电负性基团的置换作用也能引起化学位移的细微变化，而且可用来研究表面物质电子环境的详细情况。对大多数的金属，其氧化时会出现向高结合能方向的化学位移。在氧化状态，化学位移的量级通常是每单位电荷移动 1 eV。因此，除了少数金属(如 Cd、Ag 等)由于氧化产生的化学位移太小，不能用来进行化学分析外，在大多数情况下，很容易通过化学位移来确定和识别表面存在的金属氧化

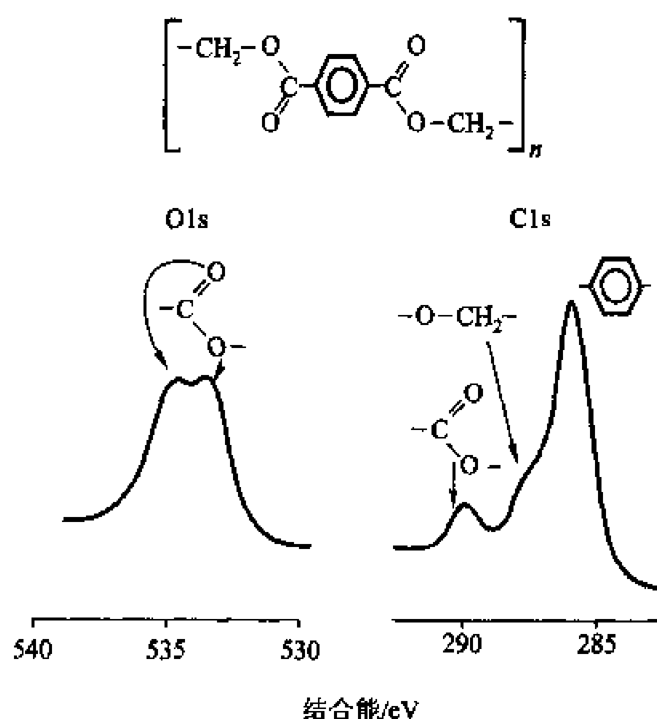


图 7.3.2 聚对苯二甲酸乙二酯中 C 和 O 的 1s 谱图

物。需指出的是，除了由于原子周围的化学环境的改变引起光电子峰位移外，样品的荷电效应同样会影响谱峰位移，从而影响电子结合能的正确测量。实验时必须注意并设法进行校正。

§7.4 俄歇电子能谱

俄歇电子能谱(AES)的基本机理是：入射电子束使原子内层能级电子电离，产生无辐射俄歇跃迁，用电子能谱仪在真空中对它们进行探测。虽然早在1925年法国的物理学家俄歇(Auger P)在用X射线研究光电效应时就已发现俄歇电子，并对这种电子的产生给予了正确的解释。但直到1968年哈里斯(Harris L A)采用微分电子线路，首创了微分形式俄歇电子能量分布曲线测定法后，解决了如何从强大的本底和噪声中把俄歇信号检测出来的问题，俄歇电子能谱开始进入实用化阶段。1969年，帕尔姆堡(Palmberg)等引进了筒镜能量分析器，进一步提高了信噪比，使AES达到很高的灵敏度和分析速度，而一年后出现的扫描俄歇显微镜系统(SAM)使AES从定点分析发展为二维表面分析。目前，俄歇电子能谱是表面科学领域中最广泛使用的表面化学成分分析仪器之一。

7.4.1 俄歇过程和俄歇电子能量

当原子内层W能级的一个电子被具有足够能量的光子或入射电子电离时，

在 W 能级产生一个空穴,该空穴立即就被较高能级的另一电子通过 X→W 跃迁所填充,多余的能量交给 Y 能级上的电子,使之成为俄歇电子发射出去。这种跃迁过程称为俄歇过程或俄歇效应(图 7.4.1)。

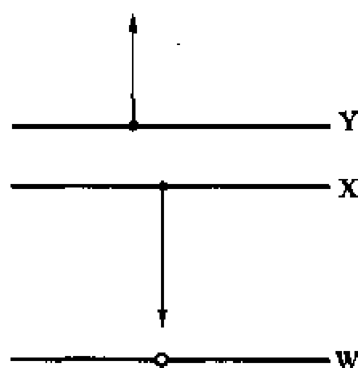


图 7.4.1 俄歇过程示意图

一般用原子中出现空穴的能级次序来表示相应的俄歇过程。上述过程用符号表示就是 WXY,表明 W 空穴被 X 电子填充使 Y 电子成为俄歇电子。通常把来自 1s 壳层的电子标记为 K,来自 2s 的电子标记为 L_1,来自 2p 的电子标记为 L_2、L_3 等;把来自价壳层的电子标记为 V。一般最明显的俄歇跃迁都是 X、Y 主量子数相等,同时 X、Y 主量子数比 W 大一的过程,如 KLL、LMM、MNN 和 NOO 俄歇跃迁。

由 WXY 跃迁产生的俄歇电子的动能,可近似地用经验公式估算,即

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta) - \phi \qquad (7.4.1)$$

其中 ϕ 为功函数,Z 是原子序数($Z \geqslant 3$)。引入 Δ 项是因为最终双电离态的能量略高于同能级的两个单电离态能量的总和,Δ 的实验值在 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{4}$ 之间。估计俄歇跃迁能量的另一表达式为:

$$E_{WXY} = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z) + E_X(Z+1)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z) + E_Y(Z+1)\} - \phi \qquad (7.4.2)$$

从以上讨论可以看出,至少有两个能级和三个电子参与俄歇过程,所以氢原子和氦原子不能产生俄歇电子。孤立的锂原子因最外层只有一个电子,也不能产生俄歇电子,但固体中因价电子是共用的,所以金属锂可以发生 KVV 型的俄歇跃迁。

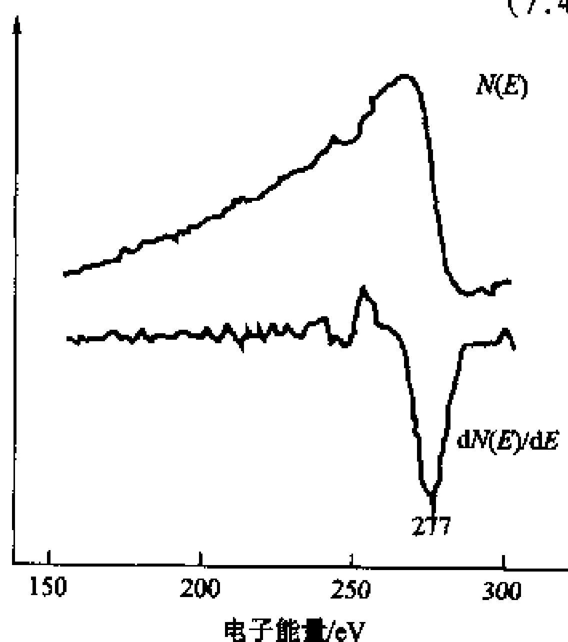


图 7.4.2 石墨的俄歇谱

7.4.2 俄歇谱图

图 7.4.2 是用 1 keV 入射电子激发石墨得到的 $N(E)$ 和 $dN(E)/dE$ 的俄歇谱。从图中可以看出,微分俄歇电子谱其形状一般由一个尖

锐的方向向下的负峰，前面还有一个强度较小的正峰以及一些精细结构和噪声组成。正峰和负峰的幅度一般不对称，这是由于一部分俄歇电子在逸出固体表面过程中会因非弹性碰撞而损失能量。从微分前的俄歇谱 $N(E)$ 看出，这部分电子能量减小后叠加在俄歇峰的低能侧，把峰的前沿变成一个缓慢变化的斜坡，而峰的高能侧则保持原来的趋势不变。俄歇峰两侧的变化趋势不同，微分后出现正负峰不对称。此外，电子在样品中的非弹性碰撞引起等离子体激元的激发，在电子谱中低能侧产生精细结构。由于微分谱 $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E \propto E$ 的负峰最突出，故通常以它的位置来标志俄歇电子的能量，它和真正的俄歇电子能量稍有差别。

7.4.3　化学效应

因为俄歇电子发射常涉及到价电子并总是和内层结合能有关，所以俄歇谱的线形和出现概率最大的能量受化学环境的强烈影响。化学效应常常导致俄歇谱如下三种可能的变化。

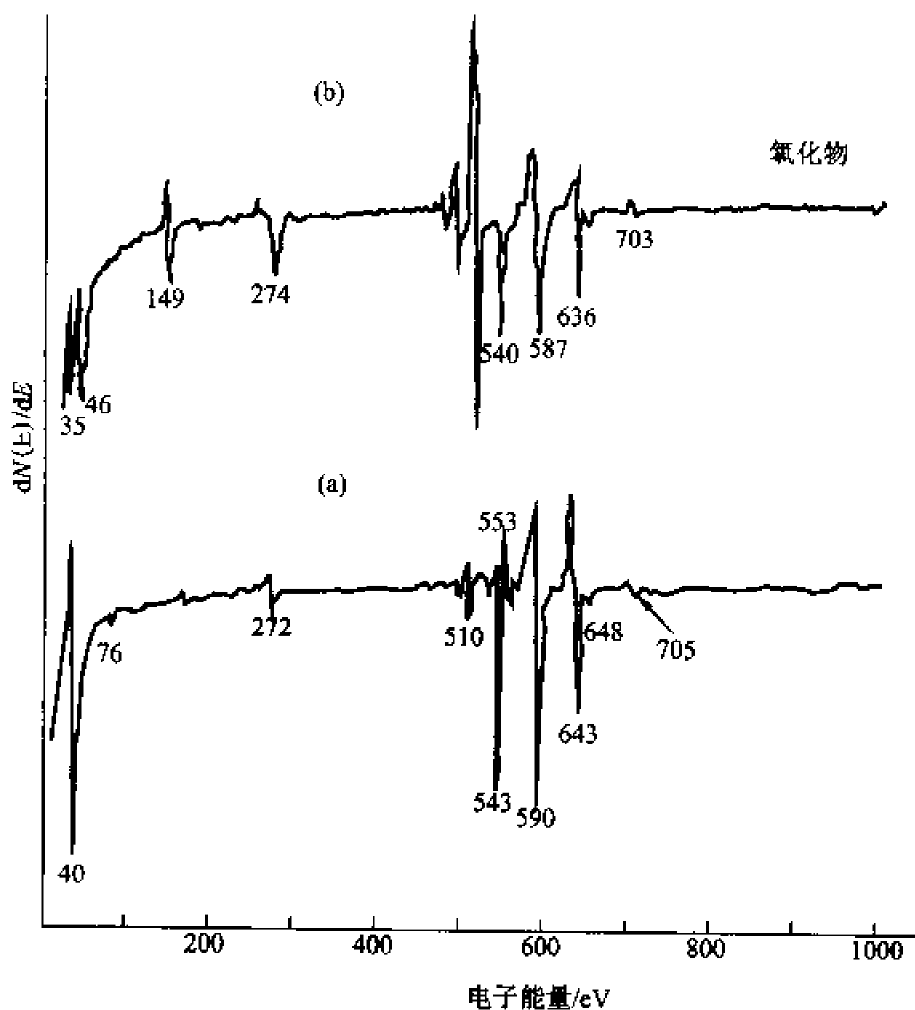


图 7.4.3　锰(a)和氧化后的锰(b)的俄歇电子谱

电子枪：$E_p = 3$ kV，$I_p = 59$ μA

(1) 如果俄歇跃迁不涉及价带,化学环境的不同将导致内层电子能级发生微小变化,造成俄歇电子能量微小变化,表现在俄歇电子谱图上,谱线位置有微小移动,这就是化学位移。如果两个或几个原子形成很强的化学键,内层电子的能级甚至可能移动几个电子伏。图 7.4.3 是用俄歇电子谱仪检测 Mn 的结果。其中所示 543 eV、590 eV、643 eV 分别对应于 Mn 的 $L_3M_{2,3}M_{2,3}$,$L_3M_{2,3}M_{4,5}$及 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$俄歇跃迁,是 Mn 的三个特征峰。40 eV 的俄歇峰则是 MVV 跃迁导致的。氧化后锰的 LMM 俄歇能量发生了位移[见图 7.4.3(b)],特征峰相应地变为 540 eV、587 eV 及 636 eV,这是由于原子状态不同引起的俄歇电子峰位移。

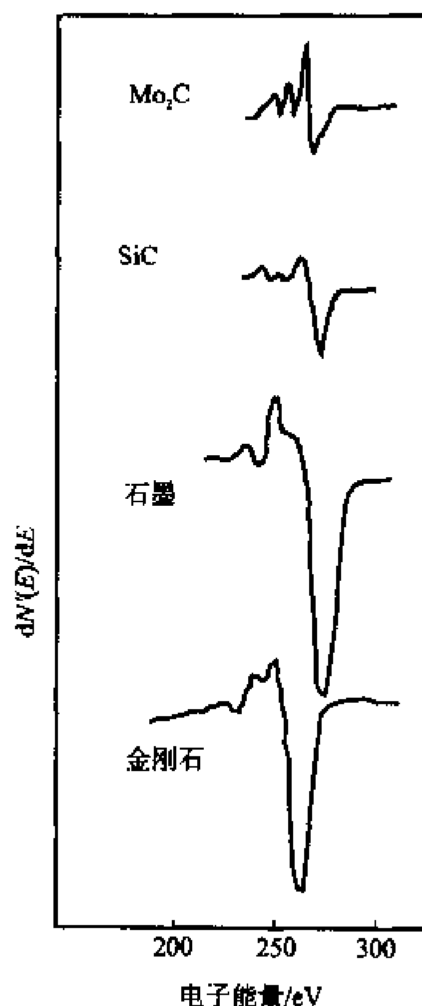


图 7.4.4 Mo_2C、SiC、石墨和金刚石中碳的 KVV 俄歇电子谱

(2) 当俄歇跃迁涉及到价电子能带时,情况就复杂了,这时俄歇电子位移和原子的化学环境就不存在简单的关系,不仅峰的位置会变化,而且峰的形状也会变化。这种由价电子跃迁造成的俄歇峰的形状变化反映了价带中状态密度的重新分布。如图 7.4.3 所示,在纯 Mn 中 40 eV 处出现的 MVV 单峰,在充分氧化的 Mn 谱中变成了 35 eV 和 46 eV 处的双峰。又例如 Mo_2C、SiC、石墨和金刚石中碳的 KLL(或 KVV)俄歇谱(见图 7.4.4),壳层电子的杂化作用以及随之而来的跃迁概率密度的变化,被认为是峰形不同的原因。

(3) 能量损失机理导致的变化将改变俄歇峰低能侧的拖尾峰。

俄歇谱通常包含了以上两种或全部可能的化学效应并且很难被区分,因此,虽然俄歇谱包含着丰富的化学信息,如有关表面化学状态的信息,但由于俄歇电子位移机理比较复杂,涉及到三个能级,不像 X 射线光电子能谱那样容易识别和分析,并且通常使用的俄歇谱仪分辨率较低,这方面的应用受到了很大的限制。如采用高分辨的俄歇谱仪,将使我们可获取并利用俄歇谱丰富的化学信息。

§7.5 电子能谱仪简介

电子能谱仪主要由激发源、电子能量分析器、探测电子的检测器和真空系统等几个基本的部分组成。样品在样品室受到激发源照射电离产生光电子或二次电子,然后用能量分析器收集,通过电场作用,使得只有一定动能的电子才能克服这种作用通过出口狭缝进入电子检测系统;于是从电场强度求得电子的动能,从检测系统得到对应电子的数目,以两者关系作图就得到电子强度对电子能量的分布曲线,即电子能谱图。该过程如图 7.5.1 所示。X 射线光电子能谱仪、紫外光电子能谱仪和俄歇电子能谱仪的最大不同是激发源。以下就电子能谱仪的各主要组成部分作一简单的讨论。

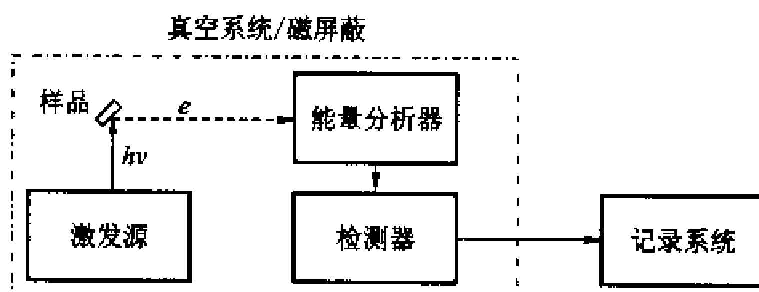


图 7.5.1 电子能谱仪的基本组成部分

7.5.1 激发源

电子能谱仪通常采用的激发源有三种:X 射线源、真空紫外灯和电子枪。这三种激发源各有不同的用处,目前的商品谱仪大多将这些激发源组装在同一个样品室中,成为一个具有多种功能的综合能谱仪。表 7.5.1 给出了这几种激发源的能量和应用范围。

表 7.5.1 电子能谱常用激发源

激发源	能量范围/eV	线宽/eV	应用范围
X 射线(Al, Mg 等)	~1000	~0.8	内层和价层电子
紫外光[He(Ⅰ),(Ⅱ)等]	~20 40	<0.01	价电子
电子枪	~2000 - 5000	<0.5	俄歇电子

1. X 射线源

XPS 中最常用的 X 射线源主要由灯丝、栅极和阳极靶构成。目前应用比较普遍是双阳极 X 射线源(见图 7.5.2)。这种双阳极结构有一个优点是,不用破

坏超高真空操作条件,便能得到两种能量的 X 射线,因而对于识别光电子峰和俄歇电子峰是十分方便的。

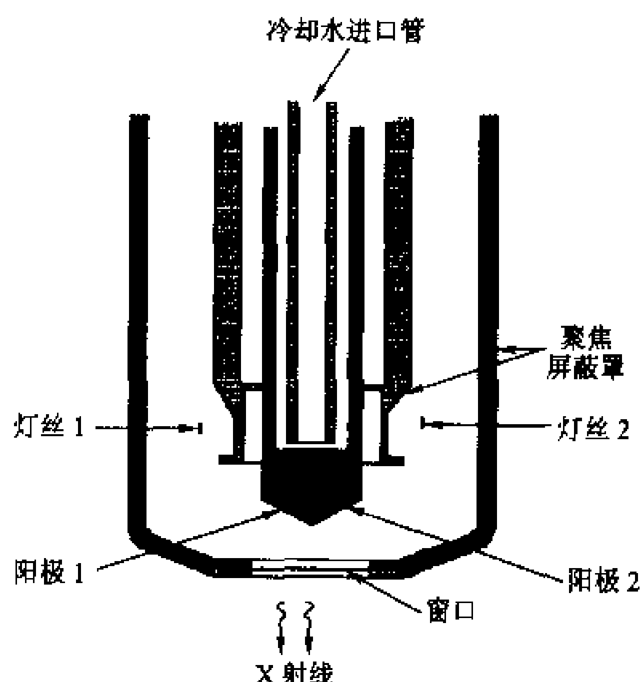


图 7.5.2 双阳极 X 射线源示意图

由灯丝发射出的电子被高压电场加速后轰击靶阳极,高能电子和靶中原子的相互作用使原子内部的电子跃迁而产生特征 X 射线。这些特征谱线的能量只取决于靶材原子的内部能级而与入射电子的能量无关,且峰形尖锐。除了这些特征谱线之外,还产生与初级电子能量有关的连续谱(称为韧致辐射)。连续谱有一最高的能量极限,相应于激发电子的最大能量,它的最大强度出现在对应于能量最大值的 50% 附近。因此,XPS 所用的标准源发出的 X 射线光谱是一些特征谱线在连续谱上的叠加。

为了得到光电子能谱,理想的 X 射线源应能产生足够能量的单色辐射。谱线越是单色(即它的能量分布较窄),我们所得到的信息就越是精确。这是因为入射 X 射线的能量关系到能够释放出电子的原子内层的深度,而宽度对形成的光电子峰谱线有影响,从而影响能谱仪的分辨率。XPS 中,常用 Al 和 Mg 作阳极靶材,它们发射的特征辐射通常作为理想的近单色光源。Al 和 Mg 的 $K_{\alpha1,2}$线相应的能量分别为 1486.6 eV 和 1253.6 eV,线宽分别为 0.85 eV 和 0.70 eV。$K_{\alpha1,2}$是一条未分开的双线,它由 $2p_{3/2}\rightarrow 1s$ 和 $2p_{1/2}\rightarrow 1s$ 的跃迁产生的,同时还伴有一些由多重电离原子内的类似跃迁产生的 $K_{\alpha3}$、$K_{\alpha4}$和从价带到 1s 的跃迁产生的 K_{β} 等"伴线"。

如要获得高分辨谱图和减少伴峰的干扰,可以采用 X 射线单色器来实现。

X射线单色器是用球面弯曲的石英晶体制成，能够使来自X射线源的光线产生衍射和“聚焦”，从而去掉伴线和韧致辐射，并降低能量宽度，提高谱仪的分辨率。

2. 紫外光源

紫外光电子能谱仪中使用的高强度单色紫外线源常用稀有气体的放电共振灯提供。为维持放电室的较高压强和样品室的极低压强，必须使用毛细管通道和差分排气系统。图7.5.3是He(Ⅰ)放电光源的结构示意图，差分排气可避免过多的氦气进入样品室。放电过程中气体原子中电子在原子或离子的激发态和基态之间跃迁从而产生紫外线源。He气是UPS中最常用的一种稀有气体，有两条放电共振线。在放电功率较低时，基本上只存在一个电离成分，即He(Ⅰ)锐线(21.22 eV)，是氦原子激发到共振态后由2p→1s跃迁所产生的。因没有其他显著干扰，可不用单色仪。在较高的放电能量和降低氦压力的情况下，又可获得He(Ⅱ)线(40.81 eV)，它是氦在放电过程中由离子激发态的退激发放出的光子。除氦气外，UPS中也常用其他的稀有气体以及氢等作为放电介质，表7.5.2给出了这些气体放电中产生的共振线的能量情况。

表7.5.2 UPS光源的光子能量

气体		He	Ne	Ar	H
能量/eV	Ⅰ	21.22	16.85	11.83	Lyman
			16.67	11.62	α10.20
	Ⅱ	40.81	26.91		
			26.81		

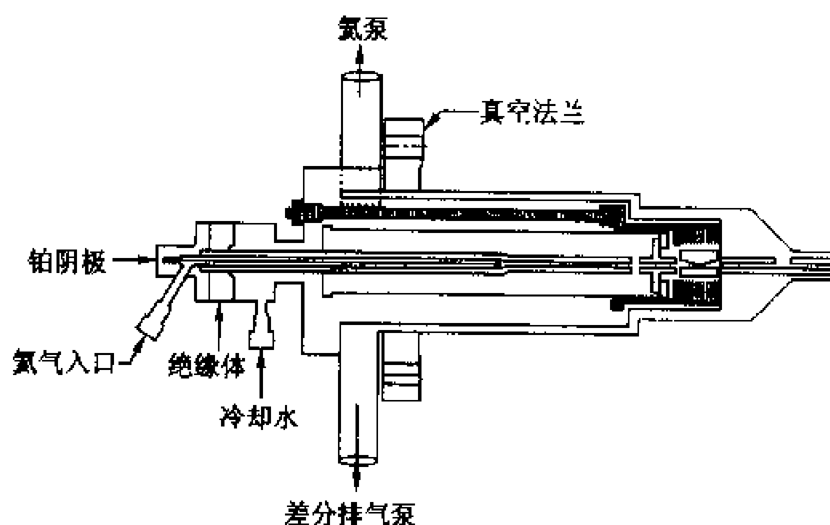


图7.5.3 UPS中使用的He(Ⅰ)气体放电灯示意图

3. 电子源

电子通常由金属的热发射过程得到。电子束具有可以聚焦、偏转、对原子的

电离效率高、简单易得等优点，在电子能谱中，电子束主要用于俄歇电子能谱仪，因用电子枪作激发源得到的俄歇电子谱强度较大。图 7.5.4 是常用的一种阴极灯丝表面涂有氧化钍的钨带(或丝)电子枪的示意图。

枪的运转可以分成三部分：引出、聚焦和偏转。灯丝发射的电子在撞击样品前被加速到 2000 eV 至 5 000 eV，然后被中间透镜筒聚焦，最后由改变 X、Y 偏转板上施加的电压来调节撞击样品的位置。样品上聚焦斑点的大小可以在 30～500 μm 范围内发生变化，相应的束流为 10^{-8}～10^{-4}A。

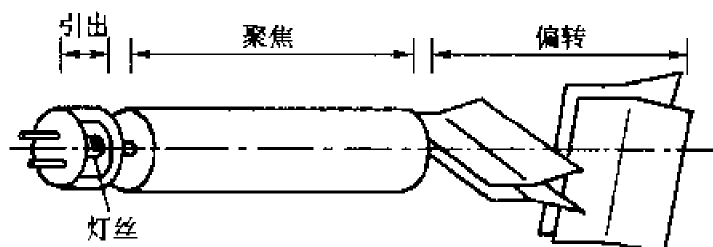


图 7.5.4 常用于 AES 的一种电子枪示意图

在能谱仪中电子枪的位置通常有两种，一种装在筒镜电子能量分析器中，其光轴与筒镜的对称轴一致，称为同轴电子枪，特点是装置紧凑，距离样品近、容易对中，在现代俄歇电子能谱仪中最常见。另一种为掠射电子枪，这种枪与样品成 10°～30°角，常见于使用半球形电子能量分析器的多功能电子能谱仪中，除可用于 AES 的激发源外，当样品为绝缘体时，也可用于消除样品表面的荷电现象。

7.5.2 电子能量分析器

电子能量分析器是电子能谱仪的核心部分，是测量电子能量分布的一种装置，其作用是探测样品发射出来的不同能量电子的相对强度。分析器可以是磁场式的，也可以是静电式的，不论是哪一种，都必须在高真空条件下工作，即压力要低于 10^{-3}Pa，以便尽量减少电子与分析器中残余气体分子碰撞的概率。因为低能电子易受杂散磁场(包括地磁场)的干扰而偏离轨道，所以分析器必须用导磁率高的金属材料如铁镍高导磁合金屏蔽。

由于静电式分析器体积小、外磁场屏蔽简单、易于安装和调整等特点，现在所有商品型电子能谱仪都采用它进行能量分析。静电式分析器有许多不同的几何结构形式，其中应用最广的是半球形分析器和筒镜分析器。它们的共同特点是：对应于内、外二面的电位差值只允许一种能量的电子通过，连续改变二面间的电位差就可以对电子动能进行扫描。

半球形电子能量分析器(图 7.5.5)由内外两个同心半球构成，外球面加负电位，内球面加正电位，在同心球面空隙中形成一个径向电场，使能量不同的电

子穿过这个电场时被分开，而具有一定能量值的电子则被聚焦到出口狭缝。实验时扫描加于分析器球形极板上的电压，使不同动能的电子依次沿着中心轨道通过出口狭缝到达探测器，从而得到电子计数率对电子能量的电子能谱图。实验也可按固定加在分析器上的电压，同时扫描减速场的方式进行。光电子受减速场的作用而变慢，只有同半球形分析器电压相适应的电子能达到探测器。前一种扫描方式在整个能谱范围内得到恒定的分辨率，因此峰宽是变化的；后一种减速法能得到恒定的峰宽，对初始能量低的电子有较高的灵敏度。

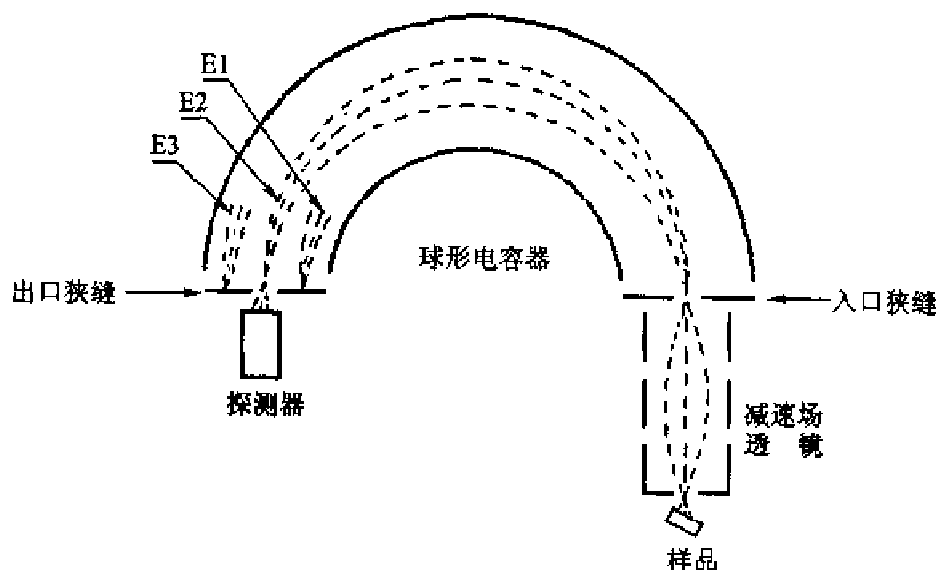


图 7.5.5　半球形分析器示意图

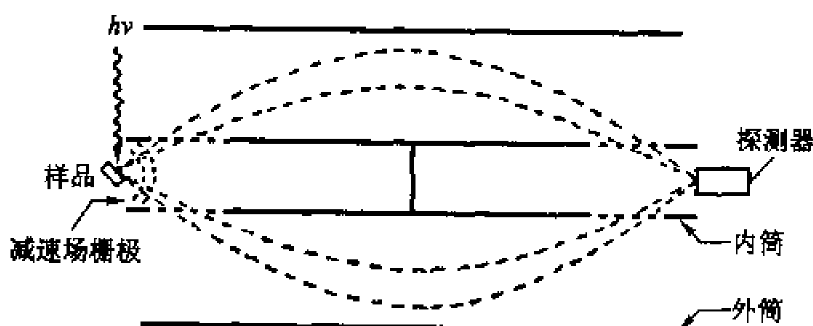


图 7.5.6　筒镜分析器示意图

筒镜形电子能量分析器，简称 CMA(Cylindrial Mirror Analyser)，由两个同轴圆筒组成(图 7.5.6)。样品和探测器沿着两个圆筒的公共轴线放置，空心内筒的圆周上开有彼此平行、垂直于圆筒公共轴的入口和出口狭缝。外筒加上负电位，在内外筒之间产生一个筒形减速场。对一组给定的分析器条件，只有单一能量的电子能通过该系统并被检测到。筒镜分析器主要应用在 AES 中，是低分辨率高灵敏度的装置。为了弥补筒镜分析器分辨率较低的不足，目前的商品型

谱仪都采用二级串联筒镜分析器，分辨率可达到半球形分析器的水平，但要损失相当大的灵敏度。

7.5.3 检测器

通常情况下光电子或俄歇电子流非常弱，一般为 $10^{-13} \sim 10^{-9}$A（相当于每秒有1到100个电子通过）。要接收这样弱的信号必须采用脉冲计数的方法，即用电子倍增器来检测电子数目。商品仪器中一般使用的检测器通常为单通道电子倍增器和多通道检测器。

单通道电子倍增器是一种采用连续倍增电极表面（管状通道内壁涂一层高阻抗材料的薄膜）静电器件。内壁具有二次发射性能。电子进入器件后在通道内连续倍增，增益可达 10^9。多通道检测器是由多个微型单通道电子倍增器组合在一起而制成的一种大面积检测器，也称位敏检测器（PSD）或多阵列检测器，适用于具有完全确定聚焦平面的半球形分析器。与单通道电子倍增器相比，其有效检测面积显著增加，可以同时检测的电子能量范围为10 eV或更大，提高了收集数据的效率，从而大大提高仪器的灵敏度。

7.5.4 真空系统

电子能谱仪的真空系统有两个基本功能。首先使样品室和分析器保持一定的真空度，以便使样品发射出来的电子的平均自由程相对于谱仪的内部尺寸足够大，减少电子在运动过程中同残留气体分子发生碰撞而损失信号强度。其次，降低活性残余气体的分压。因在记录谱图所必需的时间内，残留气体会吸附到样品表面上，甚至有可能和样品发生化学反应，从而影响电子从样品表面上发射并产生外来干扰谱线。

根据气体动力学理论，气体分子与样品固体表面间的碰撞频率为：

$$Z = 2.6 \times 10^{20} \frac{p}{\sqrt{MT}} \mathrm{cm^{-2} \cdot s^{-1}} \tag{7.5.1}$$

式中 p 为气体压力，单位Pa；M 为气体分子的摩尔质量；T 为热力学温度（K）。典型的清洁金属表面每平方厘米约有 10^{15} 个金属原子，设气体的平均摩尔质量为40 $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$，假定气体每一次与样品表面的碰撞都导致吸附，即粘滞系数等于1。那么在298 K、压力为 10^{-4} Pa时，大约一秒钟样品表面就会吸附一层气体分子。当真空室的压力为 10^{-7}Pa时，在样品表面同样吸附一层气体则需要约1000 s，足以获得高质量的谱图。因此电子能谱仪必须使用超高真空系统。

电子能谱仪的真空系统应达到清洁无油，抽速大且能抽除所有气体，真空度高（优于 10^{-7}Pa），无振动和无磁场等。因此，设计真空系统时必须考虑到真空

的成分和极限真空度，选择合适的真空泵及制造样品室的材料和分断、连接方法。

7.5.5 样品处理

电子能谱仪原则上可以分析固体、气体和液体样品。对于气体样品，通常采用差分抽气的方法把气体引进样品室直接进行测定。对于液体样品，通常是采用蒸发冷冻或直接冷冻的办法将液体转变为固态后进行测定，也可以采用将液体汽化变成气体后再进行测定。

目前电子能谱分析主要还是集中在固体样品方面。样品可能是有规则的有确定表面的固体，也可能是粉末。对块状样品，可直接夹在样品托上或用导电胶粘在样品托上进行测定，对粉末样品，可以粘在双面胶带上或压入铟箔(或金属网)内，也可以压成片再固定在样品托上。由于得到的信号源于样品表面本身，其信息深度只有几个至十几个原子层，因此在实验技术上要保证所分析的样品表面能代表样品的固有表面。一些最常用的表面预处理方法是：① 真空加热。通过加热的方法使能耐高温的样品在高或超高真空条件下除去样品表面的吸附物。② 氩离子刻蚀。通过样品室中的离子枪对样品表面进行轰击剥蚀，以除去表面的污染物。此外还可采用真空化学蒸镀法原位制备样品，或使样品曝露于可调的反应剂气氛中等方法。为了获得更好的效果，经常是几种方法一起使用。

与谱仪绝缘的样品在光电子能谱的测量过程中会由于电子的发射而在表面带上正电荷，从而导致结合能的表观位移及谱线变宽等现象，影响测定结果。因此要得到正确的值就必须校正或消除样品的荷电效应，一般可采用电中和法、内标法和外标法。电中和法就是用电子中和枪产生的低能电子中和样品表面上的正电荷，直至样品捕获杂散电子的速度等于产生空穴的速度，这时谱图的分辨率将显著提高，峰的半峰宽变窄，达到一个最小值。这是目前减小荷电效应的最好方法。内标法是利用样品的基体或基质中一种已知结合能的物质作为参照物，并假定此结合能在所有要比较的样品中都相同，如对有机化合物、有机金属络合物就可采用样品本身所含的 C 1s 峰作内标。外标法通常是利用样品表面污染物中的碳作参照物进行的，有时也用在样品表面沉积的贵金属如金作为参照物。

§7.6 电子能谱的应用

电子能谱技术通过分析样品受激发射出来的自由电子的能量分布而获得样品的有关信息。但由于自由电子能量较小，在样品中的自由射程很短，因此，对固体样品而言，电子能谱所得到的电离电子都是来自于固体表面(一般只有几个 nm 厚度)。作为一种灵敏的固体表面分析技术，电子能谱目前主要应用于催

化、金属腐蚀、粘合、电极过程和半导体材料与器件等这样一些极有应用价值的领域，探索固体表面的组成、形貌、结构、化学状态、电子结构和表面键合等信息。随着时间的推移，电子能谱的应用范围和程度将会越来越广泛，越来越深人。

电子能谱中，UPS 以能量低于 50 eV 的紫外光作为激发光源照射样品，因此只涉及外层电子(价电子或导带电子)，不能用作化学分析，主要用于提供 ① 清洁表面或有化学吸附物的表面的电子结构；② 参与表面化学键的金属电子和分子轨道的组合等信息；③ 有关电子激发和电荷转移的信息。

XPS 是用 X 射线光子激发原子的内层电子而发生电离，产生光电子，这些内层能级的结合能对特定的元素具有特定的值，因此通过测定电子的结合能和谱峰强度，可鉴定除 H 和 He(因为它们没有内层能级)之外的全部元素以及元素的定量分析。此外，对 XPS 谱线进行详细分析，还可获得有关元素在固体表面上的化学状态、吸附物在固体表面上的状态等信息。作为一种常用的表面分析方法，XPS 对大部分化合物是非破坏性分析，绝对灵敏度可达 10^{-18}g。

与光电子能谱相比，AES 也不能分析 H、He，对样品有一定的破坏作用，但其具有表面灵敏度高(检测极限小于 10^{-18}g)、分析速度快等优点，在表面科学领域主要进行 ① 表面组成的定性和定量；② 表面元素的二维分布图和显微像；③ 表面元素的三维分布分析和 ④ 表面元素的化学环境和键合等方面的研究。

限于篇幅，本节仅按下面的三个部分，举几个实例介绍电子能谱在化学，尤其是在催化领域中的一些应用。应当指出的是，每一种分析方法都有它自己的长处和短处，都有一定的局限性。为了解决实际问题，往往需要同时采用两种或几种方法联合使用，以便取长补短、去伪存真，得到更为全面的信息。

7.6.1 表面组成的分析

研究表明，表面组成和体相组成不同，这是由于发生表面富集或形成强的吸附键所导致的。用 AES 或 XPS 测量样品表面可发现，表面总是被 C,S,O,Si 和 Cl 等污染，有时通过仔细的清洁处理还

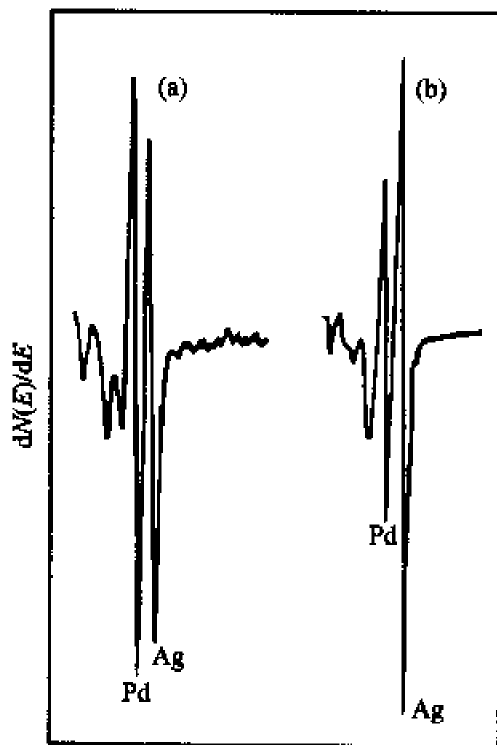


图 7.6.1 Ag—Pd 合金退火前后的 AES 谱图

(a) 退火前；(b) 700 K 退火 5 min

是避免不了，这些杂质一般是从体相分凝到表面的，称为表面“富集”。多组分合金的表面组成和体相不同，也是由于发生了表面“富集”的缘故。这些表面“富集”的现象，可以通过 AES 或 XPS 很方便地观测到。例如体相 Pd 原子含量为 40％的 Ag—Pd 合金，当采用 2 keV 的 Ar^+ 轰击表面清洁处理后，AES 定量分析得到，由于 Ag 的刻蚀概率较高，合金表面 Pd 的相对含量为 57％；高温退火后，合金稳定的表面组成为 $Pd_{32}Ag_{68}$，表面为 Ag 富集(图 7.6.1)。

AES 对于表面组成的分析是十分方便的，与氩离子溅射枪配合使用，AES 可以用作样品的深度分析。图 7.6.2 所示就是 AES 对样品进行深度分析的一个例子，纵坐标为元素的表面相对含量，横坐标为氩离子刻蚀的时间，代表刻蚀深度。未经处理的超细非晶态 Ni—B(体相组成 $Ni_{2.52}B$)合金颗粒压成的表面主要由氧化态的 B(标记为 B_o)和元素态的 B(标记为 B_e)以及少量的 O 和 Ni 组成。随着氩刻蚀时间的增加，表面 Ni 和 B_e 的含量增加，B_o 和 O 的含量逐渐下降。Ni 和 B_e 以及 B_o和 O 的变化趋势分别相似，说明样品中存在镍和硼以及硼的氧化物，与 XPS 以及 XRD 的结果一致。

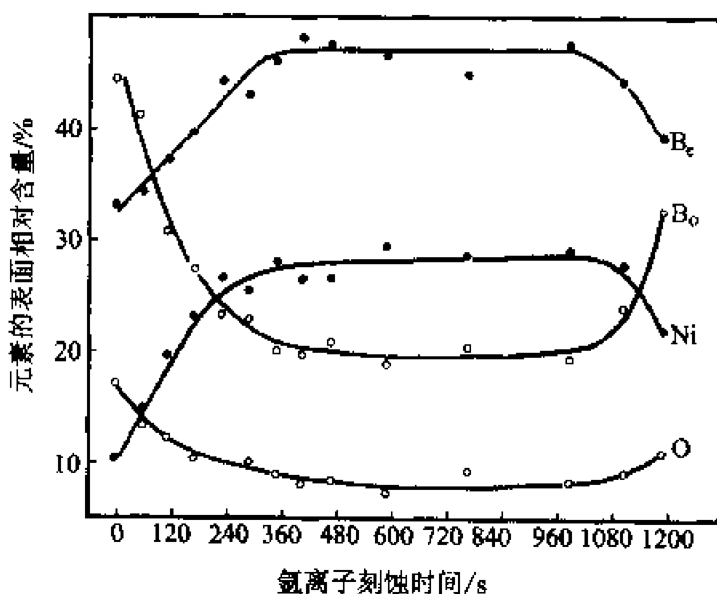


图 7.6.2 Ni—B 合金表面 Ni，B，O 的表面相对含量与氩刻蚀时间的关系

7.6.2 化学状态的鉴定

原子化学环境的变化对 XPS 和 AES 中测量的电子能量都有影响，使之偏离标准值产生所谓的化学位移。根据化学位移的数值，可以给出待测样品的化学状态的信息。

图 7.6.3，7.6.4，7.6.5 是 $Ni_{80}B_{20}$合金表面 Ni $2p_{3/2}$、O 1s 以及 P 2p 的 XPS 图谱。对清洁的表面，表面Ni和P均处于元素态，只有一个峰[图7.6.3(a)、

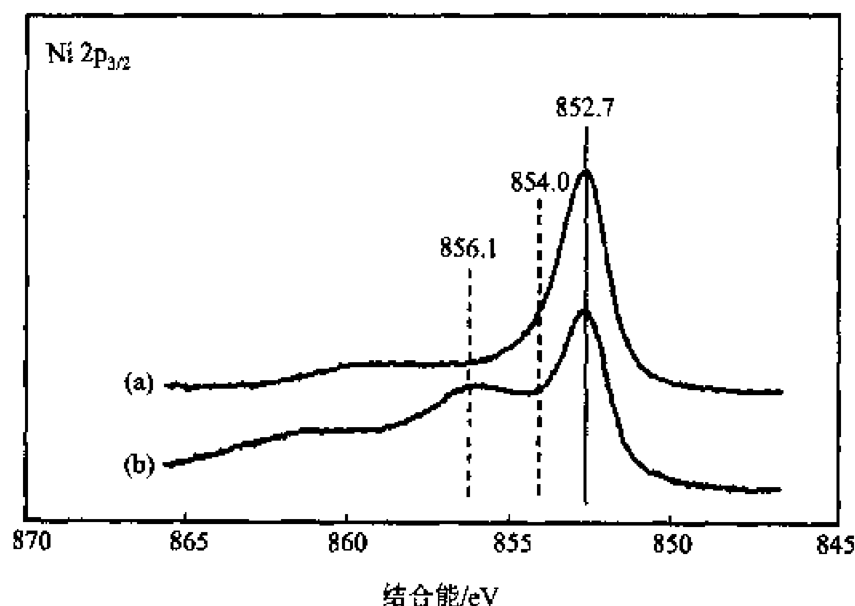


图 7.6.3 Ni—P 合金的 Ni $2p_{3/2}$ XPS

(a) 清洁表面;(b) 10^5 Pa O_2、403K 氧化 1 h

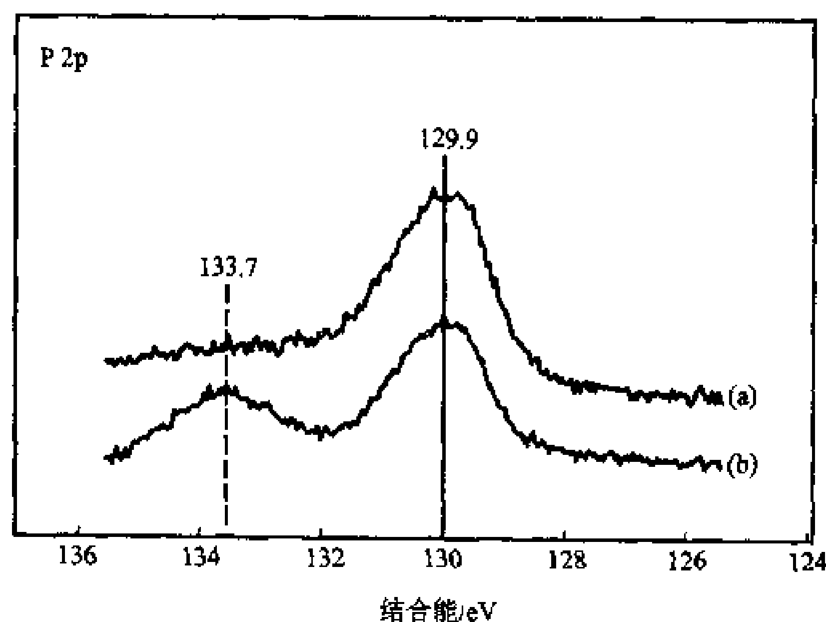


图 7.6.4 Ni—P 合金的 P 2p XPS

[(a)、(b)同图 7.6.3]

图 7.6.4(a)]。当样品在 403K、10^5 Pa 的氧气中处理一小时后,P 在结合能为 133.7 eV 处出现了一个新的峰[图 7.6.4(b)],相应地在 O 1s 谱线上结合能为 532.4 eV 处也出现了一个新峰[图 7.6.5(b)]。谱线经分峰、拟合后,得到 O 与 P 的原子比约为 2.5,表明该条件氧化处理后,样品表面有 P_2O_5 生成。Ni $2p_{3/2}$ 图谱[图 7.6.3(b)]表明样品表面存在着两种状态的镍:金属态的镍(E_b = 852.7 eV)和较高氧化态的镍(E_b = 856.1 eV)。结合 UPS 的实验结果,可以证实这个

较高氧化态的镍为+3价。

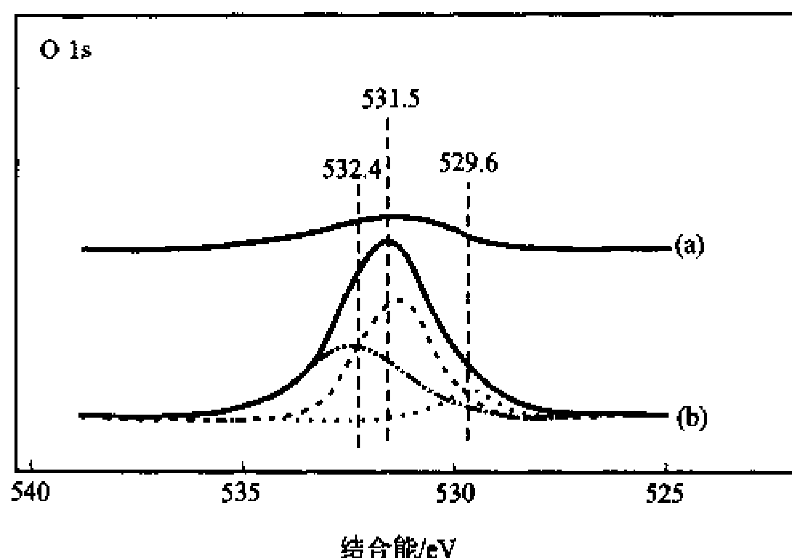


图7.6.5　Ni—P合金的O 1s XPS
[(a)、(b)同图7.6.3]

由于俄歇电子涉及两个以上的能级，在化学状态的鉴定方面，AES的应用不如XPS，但在合适的条件下，同样可以得到一些有用的信息。如图7.6.6所示，清洁的Ni－B合金表面硼主要在182 eV处有一个强峰，以元素态形式存在。曝露于氧气中后，随着氧曝露量的增加，处于172 eV处由氧化态B产生的AES谱线出现并逐渐变强，成为表面的主要元素。

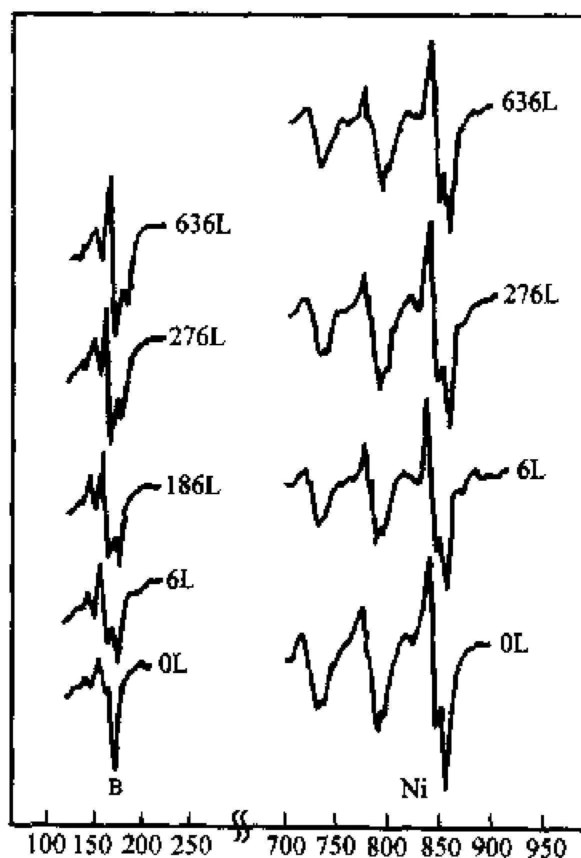


图7.6.6　氧吸附对表面B和Ni的影响
(L为Langmuir的缩写，是表面曝露量的单位，
$1L = 1.33 \times 10^{-4} Pa \cdot s$)

7.6.3　在催化研究中的应用

化工生产过程绝大部分是催化过程，催化剂的开发研究和应用在很大程度上可制约化工生产的发展。作为一个重要的过程，催化反应，特别是复相催化，是发生在表面的一种反应，它们的反应速率

和反应选择性强烈地依赖于表面组成、表面结构和表面电子态。长期以来化学工作者对催化过程进行了大量的研究，取得了很大进展，但是缺少一种研究表面的有效手段，以便从本质上了解催化反应的机理，探明催化剂失活的原因以及研制高效催化剂。电子能谱的出现和发展提供了这种可能性，它们在催化研究中正发挥着重要作用。

现以合成氨催化剂为例。用 XPS 研究了一个未经还原的工业催化剂，发现表面区的铁含量很低，而 K、Al 等表面含量相当高，如 K 的体相含量为 0.35%，而表面 K 的含量却高达 36%，从电离势可推断所有这些元素都处于氧化态。催化剂经 400 ℃ 的 N_2/H_2 混合气处理后，铁还原为金属且表面含量增加。这个还原过程可以通过记录不同时间的 Fe $2p_{3/2}$芯能级的 XPS 谱来跟踪，如图 7.6.7 所示。由图可见，开始时出现结合能为 711.3 eV 的较宽的峰，它代表表面上存在 $FeAl_2O_4+Fe_2O_3$，随着还原过程的进行，其强度不断减弱，且出现 706.8 eV 的峰，其强度和尖锐程度不断提高，还原结束时只存在这个单峰，表明此时表面只有金属 α－Fe 的物种，而无铁的氧化物。因此可作出金属铁是催化活性中心的

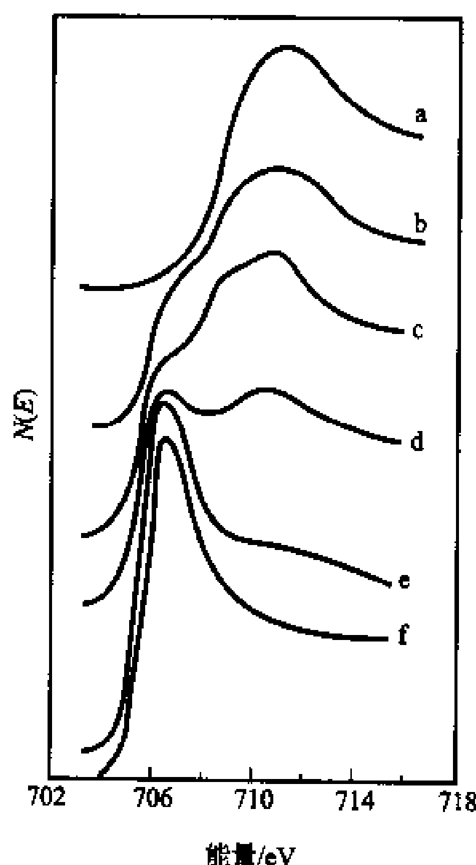


图 7.6.7 合成氨催化剂的 Fe $2p_{3/2}$ 芯能级的结合能随还原程度 a→f 而变化

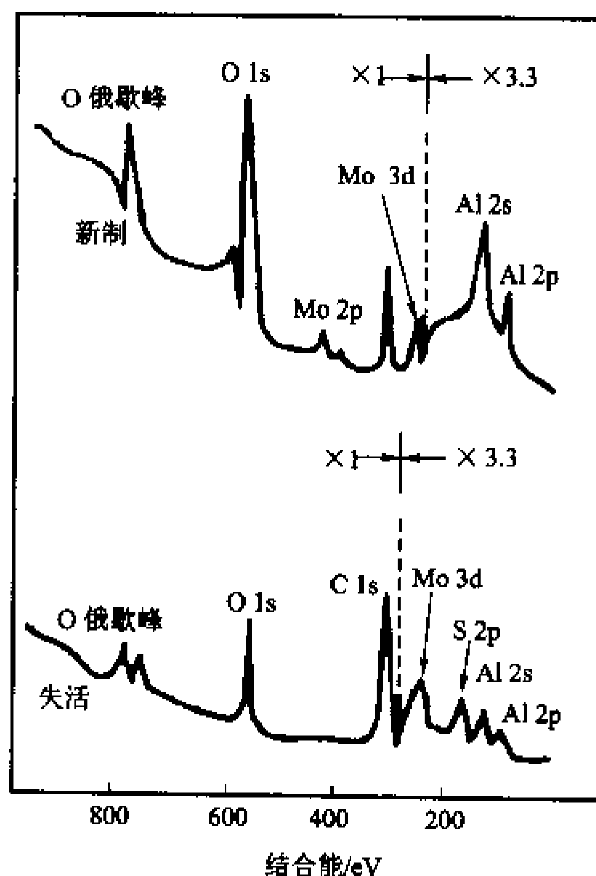


图 7.6.8 MoO_3/Al_2O_3 催化剂的 XPS

结论。而钾和铝很高的表面含量也解释了为什么体相含量很低的钾和铝能分别起到稳定催化剂结构和改变铁的电子结构的作用。

又如煤气化时，用负载在 Al_2O_3 上的 MoO_3 作催化剂脱硫。这种催化剂使用一段时间后便会失活，XPS 谱图显示（图 7.6.8），催化剂表面除存在 Mo 和 C 外，还出现 Al 和 O 的峰，在失活的催化剂上碳峰较强，还出现了 S 2p 峰，而 Mo 峰减弱，除表征 MoO_3 的 Mo 3d 峰外，还出现了 MoS_2 的 Mo 3d 峰，说明 MoO_3 催化剂失活的原因可能是 ① 催化剂表面积碳，阻碍了催化表面反应的进行；② MoO_3变成了 MoS_2，丧失了催化活性。用扫描俄歇微探针（SAM）进一步分析表明，失活催化剂的 Mo 分布比较均匀，S 则集中在一些较小区域，可见大部分 Mo 并不与 S 结合生成 MoS_2，而 C 则均匀分布在催化剂表面，因此可以得到表面积碳是导致 MoO_3 失活的结论。

又例如在 NiB 非晶态合金 XPS 谱图（见图 7.6.9）中发现 B 1s 峰由 187.1 eV（元素 B 的 1s 峰）向 188.2 eV 位移，说明 B 的外层电子有一定量流失，处于正价态。在 NiB 非晶态合金中电子是呈反电负性规律，由电负性大的 B 流向电负性略小的 Ni，这一点也得到了理论计算的验证。由于 Ni 略带负电荷，因此也解释了 NiB 非晶态合金中金属 Ni 的优良加氢活性。

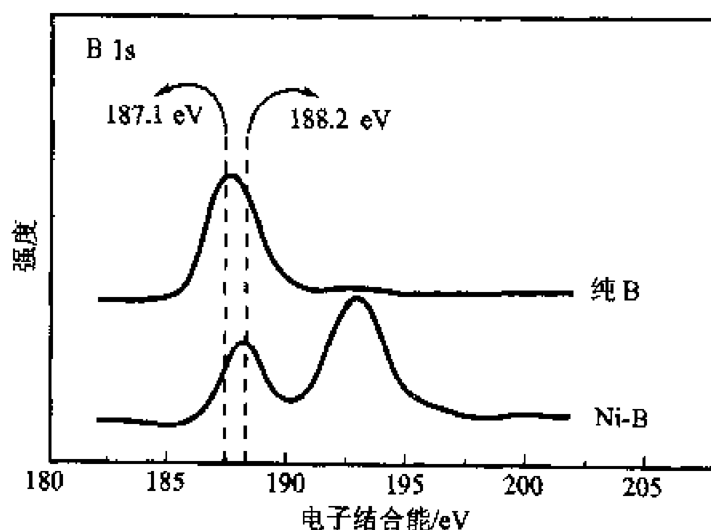


图 7.6.9 NiB 非晶态合金的 XPS 谱图

习 题

1. 用 30.4 nm 辐射为激发源产生苯的光电子能谱时，最高能量的光电子的动能是 31.5 eV，找出苯中最高占有轨道的电离能（是 π 电子轨道），若改用 58.4 nm 辐射为激发源，则苯中发射的最高能量光电子的动能应是多少？

2. N_2 电子基态的振动基频 $\nu_0 = 2345\ cm^{-1}$，N_2 光电子能谱在 16.69 eV 处的谱带相邻线

的间隔近似为 1810 cm^{-1}，解释为什么间隔小于 2345 cm^{-1}。

3. 对下列每一种分子，说明 C 1s 的 XPS 峰的数目和相对强度，同样方法说明 O 1s 的 XPS 峰的情况。

(1) C_2H_5OH (2) CH_3OCH_3 (3) CH_3COOCH_3 (4) C_6H_5OH(苯酚)

4. 由甲烷的 UPS 谱图给出两个成键分子轨道的电离能为 $2a_1$:23.0 eV，$1t_1$:12.6 eV(绝热电离能)，14.0 eV(垂直电离能)，若用 He(Ⅱ)谱线 $3.233\times10^5\ cm^{-1}$作为激发源，分别求对应上面三个峰的光电子动能。用 He(Ⅰ)谱线 $1.711\times10^5 cm^{-1}$作激发源结果如何？并根据上述实验数据说明分子轨道理论描述 CH_4分子非定域模型的合理性。

5. 已知大蒜素的 XPS 谱中 S 2p 有两个峰，峰的位置分别是 163.4 eV 和 103.8 eV。试判断是下面哪一个结构式，并分析这两个 S 2p 各对应哪一个 S 原子。

C_2H_5—S(=O)—S(=O)—C_2H_5 或 C_2H_5—S—S(=O)(=O)—C_2H_5

6. 已知三氟乙酸乙酯($CF_3COOCH_2CH_3$)的 XPS 谱图有四个相近的 C 1s 谱峰，其电离能分别是 285 eV;286 eV;289 eV 和 292 eV，且面积相等。试回答它们分别代表该分子中哪些 C 原子 XPS 谱峰？

7. N_2分子 UPS 如下图所示，试解释这些谱峰分别代表 N_2 分子的哪些分子轨道中电子电离所形成的？

N_2^+的状态

2150 cm^{-1} $^2\Sigma_g$

1810 cm^{-1} $^2\Pi_u$

2390 cm^{-1} $^2\Sigma_u$

参考阅读材料

1. 邓景发，范康年．物理化学．北京：高等教育出版社，1997

2. Briggs D 等．X 射线与紫外电子能谱．桂琳琳，黄惠忠，郭国霖译．北京：北京大学出

版社,1981

3. 潘承璜,赵良仲. 电子能谱基础. 北京:科学出版社,1981

4. Atkins P W. Physical Chemistry. Oxford University Press, 1998

5. 徐光宪,王祥云. 物质结构. 北京:高等教育出版社,1987

附录一　波谱解析综合练习和习题

在分子结构，特别是有机化合物分子结构的实验测定中，经常是几种方法结合一起应用，相互配合、相互补充，效果就更好。最常用的波谱方法是红外光谱、紫外光谱、核磁共振及质谱，亦称四谱分析，是有机结构分析的主要内容。本附录是在前面分章学习的基础上，通过一些实例练习来具体介绍波谱综合解析的主要步骤及它们之间如何配合和如何相互佐证。并配有习题以供读者自行操练之用。

（一）分子结构的波谱综合解析步骤

一般对于一个未知分子结构的化合物的综合谱学分析可由下面步骤组成：

1. 由质谱分析确定分子离子峰，以确定相对分子质量。

2. 利用质谱的分子离子峰(M)和同位素峰($M+1$)，($M+2$)的相对强度可得出最可能的分子式。

3. 由分子式可计算不饱和度，进而推测化合物的大致类型，如是否芳香化合物，有否羰基等。

4. 从紫外光谱可计算出 κ 值，根据 κ 值及 λ_{max} 的位置，可推测化合物中是否有共轭体系或芳香体系。

5. 由红外光谱可提供分子中含有可能的官能团的信息。

6. 由质谱的分子离子峰、碎片离子峰可推知可能存在的分子片断，根据分子离子峰与碎片离子峰以及各碎片离子峰 m/z 的差值可推知可能失去的分子片断，从而给出可能的分子结构。

7. 通过核磁共振谱可给出分子中含几种类型氢，各种氢的个数以及相邻氢之间的关系，以验证所推测结构是否合理。有时还可通过碳谱或其他元素谱来进一步确定分子的骨架和杂原子的位置。

上述仅是综合解析的一些基本方法，在推导分子结构时，应当把各种波谱信息综合起来，彼此佐证。若要确认和肯定未知物的结构式则应将谱图数据与标准化合物的图谱数据比较；或查阅标准图谱。

（二）波谱解析综合应用练习

下面是如何综合应用几种谱图数据推测化合物结构的实际练习。

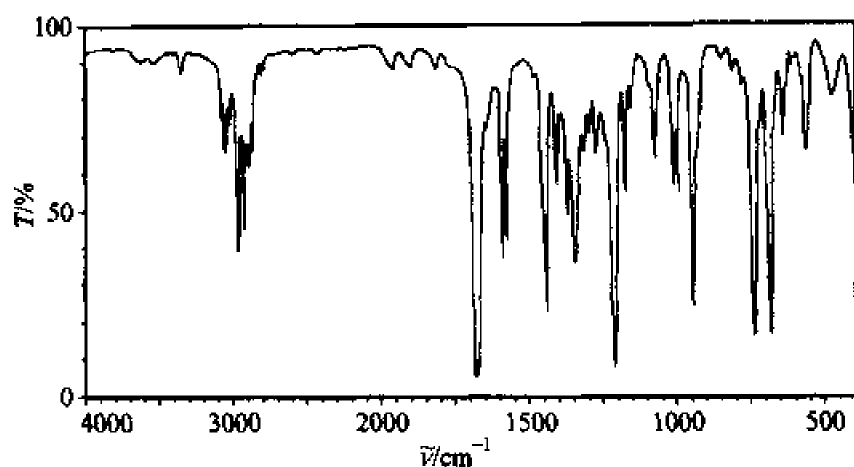
练习 1：某化合物 A 的分子式为 $C_9H_{10}O$，请解析各谱图并推测分子结构。

(1) 紫外光谱：

实验条件：1.075 mg/10mL 乙醇溶液，0.1cm 样品池；
实验结果：最大吸收峰位于 240 nm 处，吸光度为 0.95。

(2) 红外光谱：

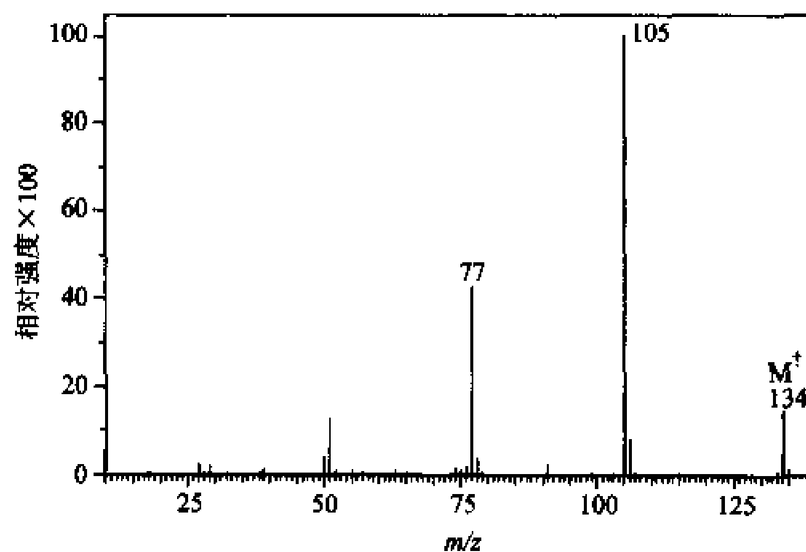
实验条件：液膜法。



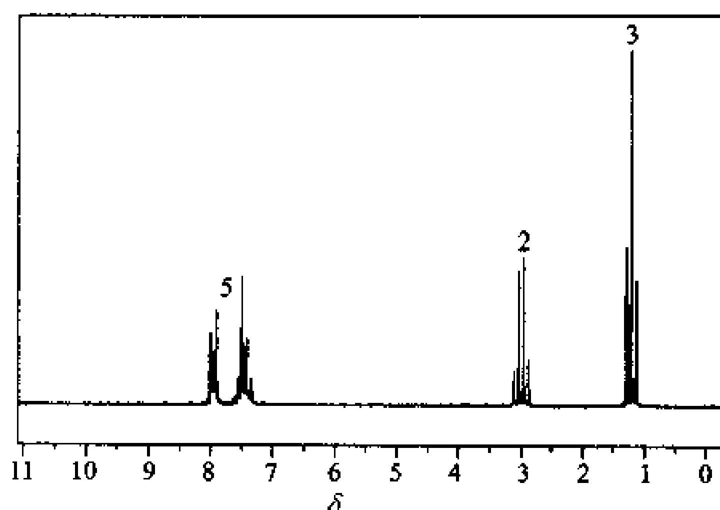
图谱主要结果：

$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度
3102	79	2879	64	1378	46	1169	74	786	79
3087	72	1688	4	1353	34	1102	79	746	15
3062	84	1598	35	1321	84	1078	62	691	15
3030	70	1683	41	1302	68	1016	66	646	68
2979	37	1460	39	1279	62	1002	52	636	79
2940	43	1449	21	1221	7	952	29	568	64
2906	60	1414	66	1181	62	937	62	480	77

(3) 质谱：

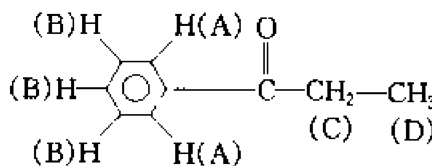


(4) ^{1}H 核磁共振谱：

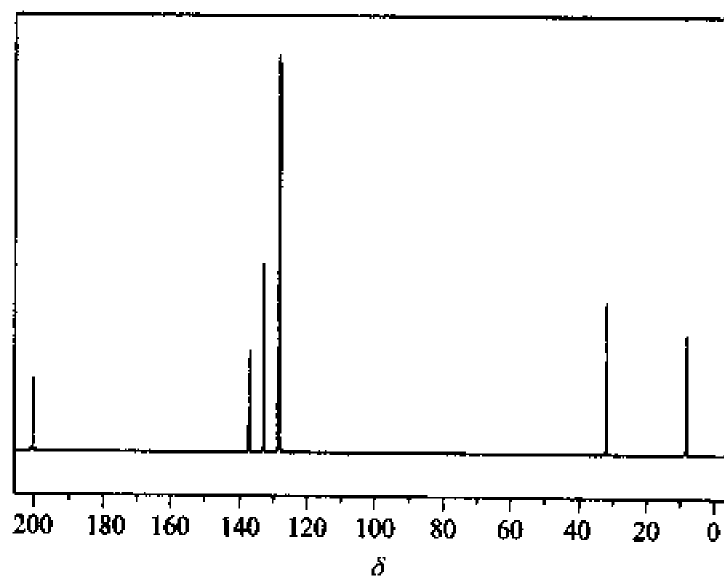


解析结果：

位置	δ
A	7.95
B	7.68～7.28
C	2.984
D	1.224

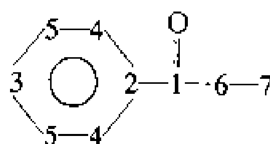


(5) 质子去耦^{13}C NMR 谱：



质子去耦^{13}C NMR 解析结果：

δ	位置
200.57	1
137.02	2
132.84	3
128.56	4*
127.98	5*
31.74	6
8.23	7



(6) 偏共振^{13}C NMR 谱：

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
200	单峰
~30	三重峰
~10	四重峰

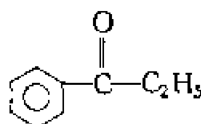
(7) 综合解析：

① 根据分子式 $C_9H_{10}O$,计算不饱和度为 5,推测化合物可能含有苯环(不饱和度为 4)。

② IR 表明:1690 cm^{-1}有吸收,表明有 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$,此吸收与正常羰基相比有一定红移,推测此 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 可能与其他双键或π键体系共轭。1600 cm^{-1},1580 cm^{-1},1450 cm^{-1}有吸收,表明有苯环存在。770 cm^{-1},700 cm^{-1}有吸收表明可能为单取代苯。故推测化合物有 $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ 基团(C_7H_5O),分子式为 $C_9H_{10}O$,则剩余基团为 C_2H_5。

③ UV 表明存在苯环。

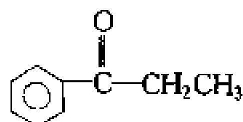
④ MS 表明：分子离子峰 $m/z=134$,碎片离子峰 $m/z=77$,可能为 C_6H_5;碎片离子峰 $m/z=105$,可能为 C_6H_5CO;$M-105=134-105=29$,失去基团可能为 C_2H_5。由此推测分子可能结构为



⑤ ^{1}H NMR 表明：三种氢,比例为 5:2:3。δ=7~8,多峰,五个氢,对应于单取代苯环,C_6H_5;δ=3,四重峰,二个氢,对应于 CH_2,四重峰表明邻碳上有三个氢,即分子中存在 CH_2CH_3 片断,化学位移偏向低场,表明与吸电子基团相连;δ=1~1.5,三重峰,三个氢,对应于 CH_3,三重峰表明邻碳上有两个氢,即分子中存在 CH_2CH_3 片断。

⑥ ^{13}C NMR 表明:δ 位于 200,一种碳,对应于 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$;δ 位于 120~140,四种碳,对应于苯环;δ 位于 30,三重峰,表明与两个氢相连,对应于 CH_2;δ 位于 10,四重峰,表明与三个氢相连,对应于 CH_3。

综合上述分析,化合物可能结构为：



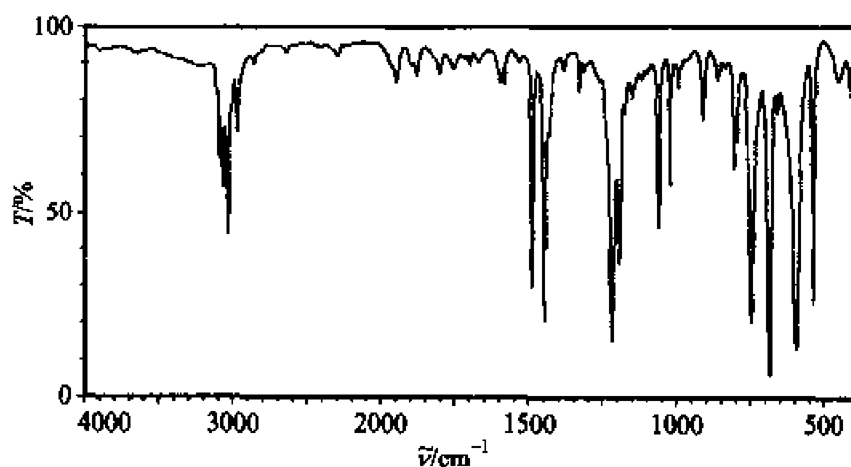
练习 2:某化合物 B 的分子式为 C_9H_7Br,请解析各谱图并推测分子结构。

(1) 紫外光谱：

实验条件：0.917 mg/10mL 正己烷溶液，0.2cm 样品池；
实验结果：最大吸收峰位于 230 nm 处，吸光度为 0.80。

(2) 红外光谱：

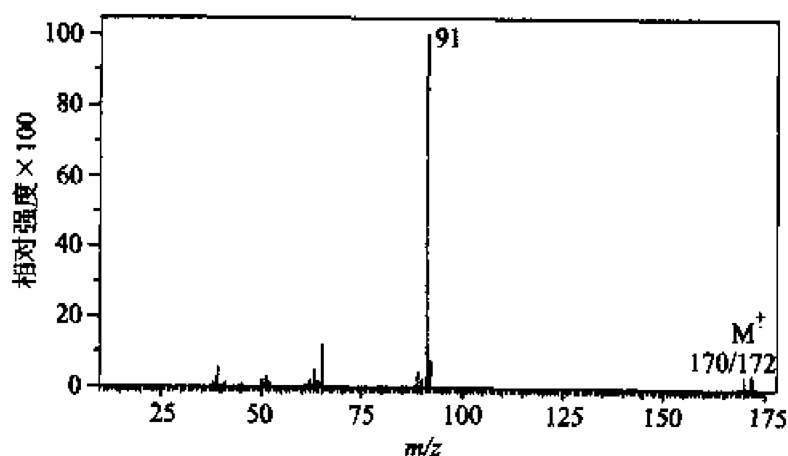
实验条件：液膜法。



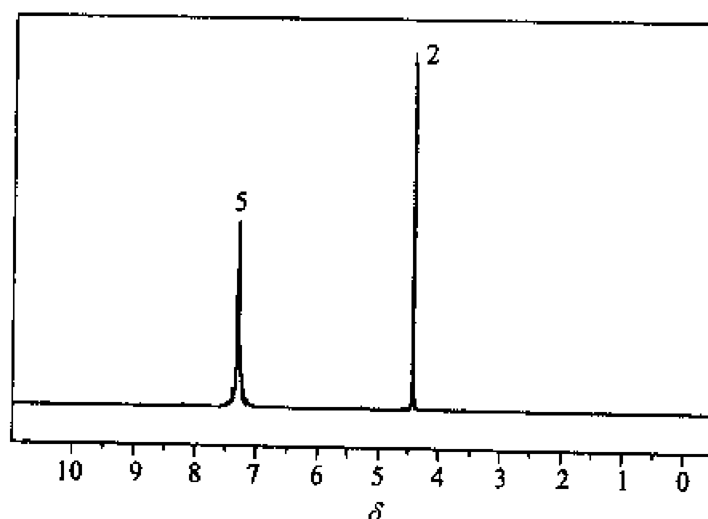
图谱主要结果：

$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度
3106	77	1806	81	1387	84	1069	42	802	64
3087	60	1702	84	1335	79	1029	53	758	18
3064	53	1602	81	1227	13	1002	79	695	4
3031	41	1686	79	1201	33	917	70	667	72
2968	68	1496	27	1181	72	870	81	606	11
1951	81	1454	18	1156	77	843	84	548	22
1882	81	1436	66	1124	81	813	68	460	81

(3) 质谱：

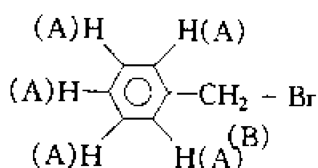


(4) ^{1}H NMR 谱：

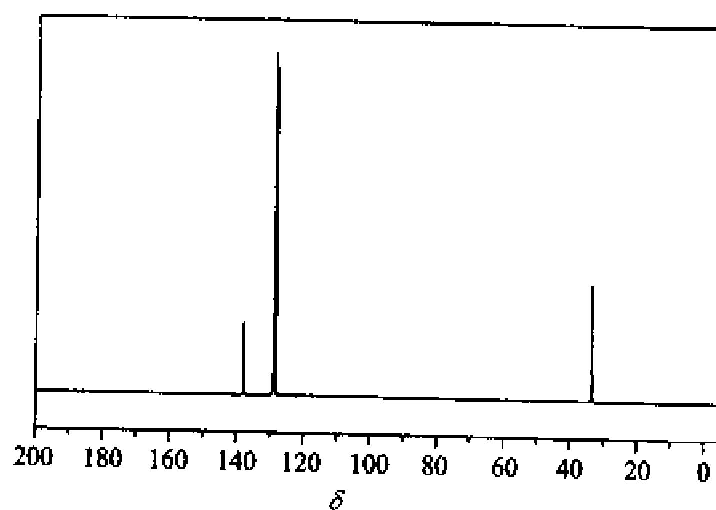


解析结果:

位置	δ
A	7.51~7.09
B	4.440

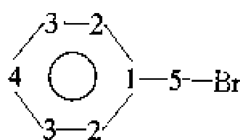


(5) 质子去耦^{13}C NMR 谱:



解析结果:

δ	位置
137.75	1
128.96	2*
128.67	3*
128.29	4
33.43	5



(6) 偏共振^{13}C NMR 谱:

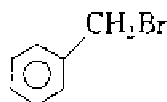
吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~30	三重峰

(7) 综合解析：

① 根据分子式 C_7H_7Br，计算不饱和度为 4，推测化合物可能含有苯环(C_6H_5)。

② UV 表明存在苯环。

③ IR 表明：1500 cm^{-1}，1450 cm^{-1}有吸收，表明有苯环。770 cm^{-1}，700 cm^{-1}有吸收表明可能为单取代苯。比照分子式 C_7H_7Br，推测分子可能结构为：



④ ^1H NMR 表明：

吸收峰位置(δ)	吸收峰强度	峰裂分情况	对应基团	相邻基团信息
7~8	5	多峰	苯环上氢	
4~5	2	单峰	—CH_2	无相邻碳上氢

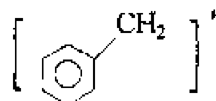
⑤ ^{13}C NMR 表明：

吸收峰位置(δ)	对应碳种类数	峰裂分情况	对应碳类型	相邻基团信息
140~120	4		苯环上碳	
40~20	1	三重峰	—CH_2	与两个氢相连

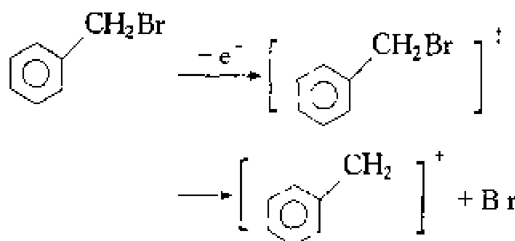
以上结果与所推测结构吻合。

⑥ MS 表明：分子离子峰 $m/z=170$，$M+2$ 峰 172，此为 Br 的同位素峰。

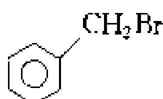
$m/z=91$ 峰对应于



$170-91=79$，恰为一个 Br 原子。即



综合以上分析结果，此化合物结构为：



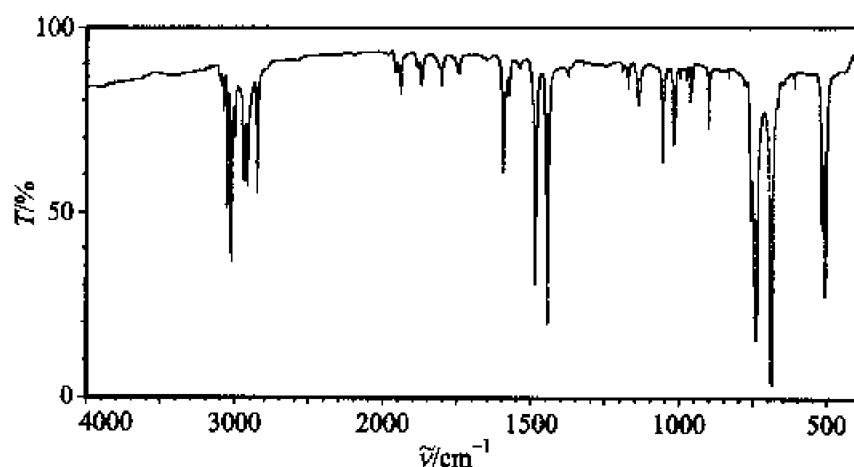
练习 3：某化合物 C 的分子式为 $C_{14}H_{14}$，请解析各谱图并推测分子结构。

(1) 紫外光谱：

实验条件：185.3 mg/100 mL 乙醇溶液，0.2cm 样品池； 实验结果：最大吸收峰位于 260 nm 处，吸光度为 1.0。

(2) 红外光谱:

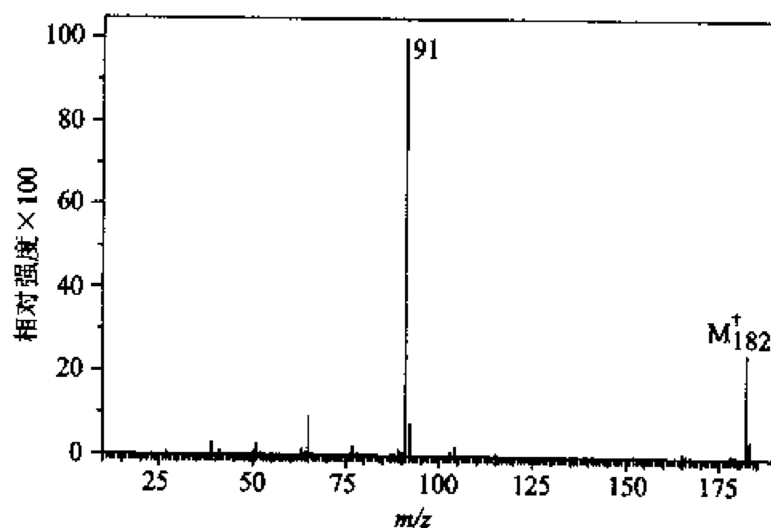
实验条件:KBr 压片法



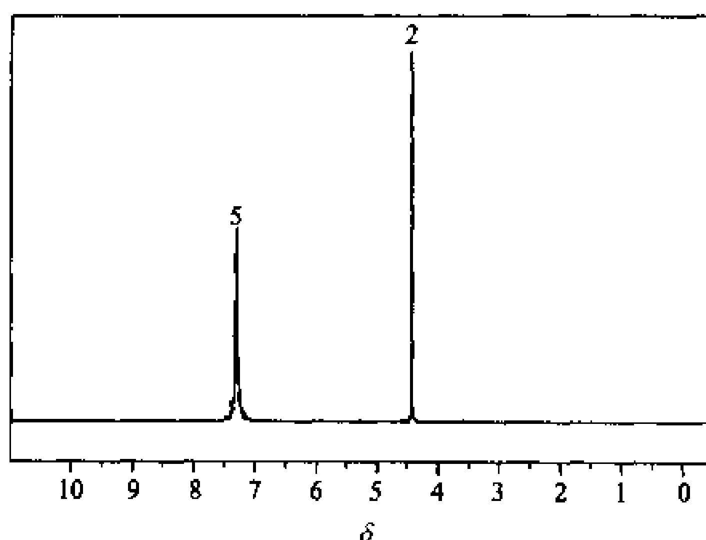
图谱主要结果:

$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	相对强度
3106	77	1806	81	1387	84	1069	42	802	64
3087	60	1702	84	1335	79	1029	53	758	18
3064	53	1602	81	1227	13	1002	79	695	4
3031	41	1686	79	1201	33	917	70	667	72
2968	68	1496	27	1181	72	870	81	606	11
1951	81	1454	18	1156	77	843	84	548	22
1882	81	1436	66	1124	81	813	68	460	81

(3) 质谱:

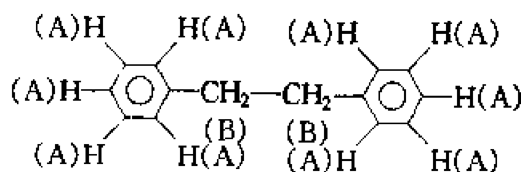


(4) ^{1}H 核磁共振谱:

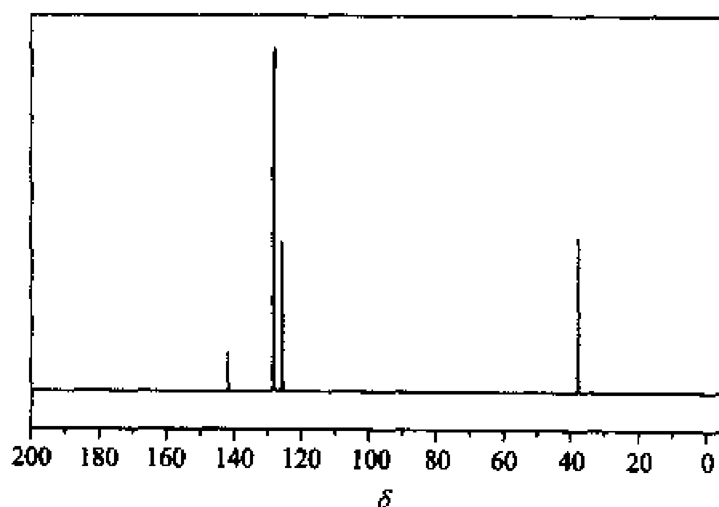


解析结果：

位置	δ
A	7.42～6.99
B	2.91

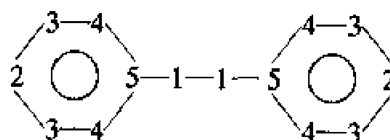


(5) 质子去耦 ^{13}C NMR 谱：



解析结果：

δ	位置
141.79	5
128.45	4*
128.34	3*
125.92	2
37.95	1

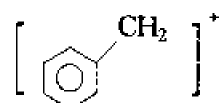


(6) 综合解析：

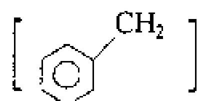
① IR 表明：1600 cm^{-1}，1500 cm^{-1}，1450 cm^{-1}有吸收，表明有苯环。

② UV 表明存在苯环。

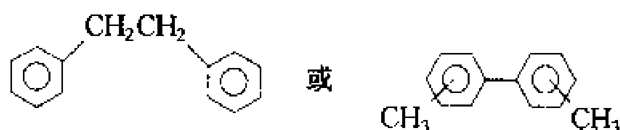
③ MS表明：分子离子峰 $m/z=182$。$m/z=91$ 对应于



$182-91=91$，分子有两个质量数相同的碎片，可能包含两个下面所示结构。



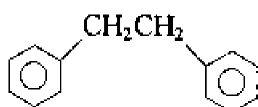
故推测化合物为



④ NMR 表明：^{1}H NMR 的结果为

吸收峰位置(δ)	吸收峰强度	峰裂分情况	对应基团	相邻基团信息
7～8	5	多峰	苯环上氢	
～3	2	单峰	—CH_2	相邻碳上无不等价氢

综合以上分析结果，此化合物结构为



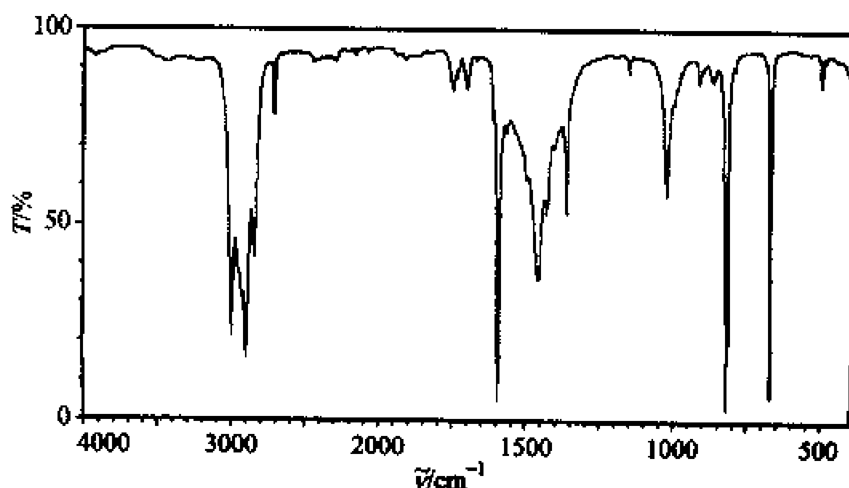
练习 4：某化合物 D 的分子式为 C_9H_{12}，请解析各谱图并推测分子结构。

(1) 紫外光谱：

实验条件：5.875mg/10mL 乙醇溶液，1cm 样品池；
实验结果：最大吸收峰位于 260 nm 处，吸光度为 1.0。

(2) 红外光谱：

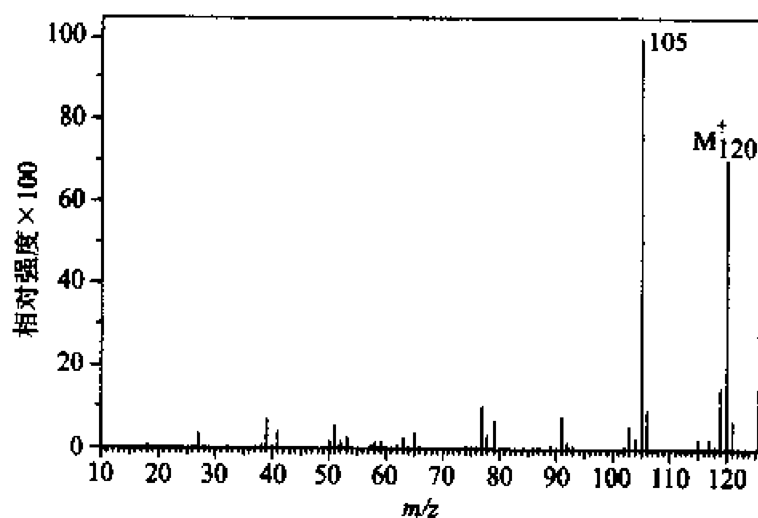
实验条件：液膜法。



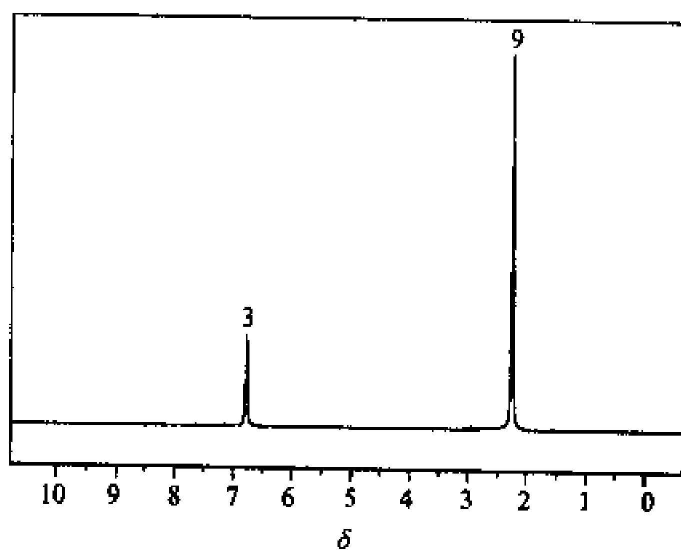
图谱主要结果：

$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	相对强度	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	相对强度	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	相对强度
3107	21	1626	74	1037	66
2945	31	1609	6	929	84
2918	16	1578	70	881	84
2861	41	1472	36	836	4
2731	74	1443	52	688	7
1759	81	1375	52	515	81
1712	81	1166	86		

（3）质谱：

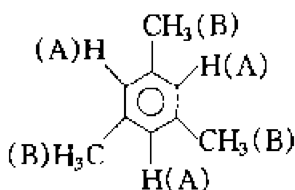


（4）^{1}H 核磁共振谱：

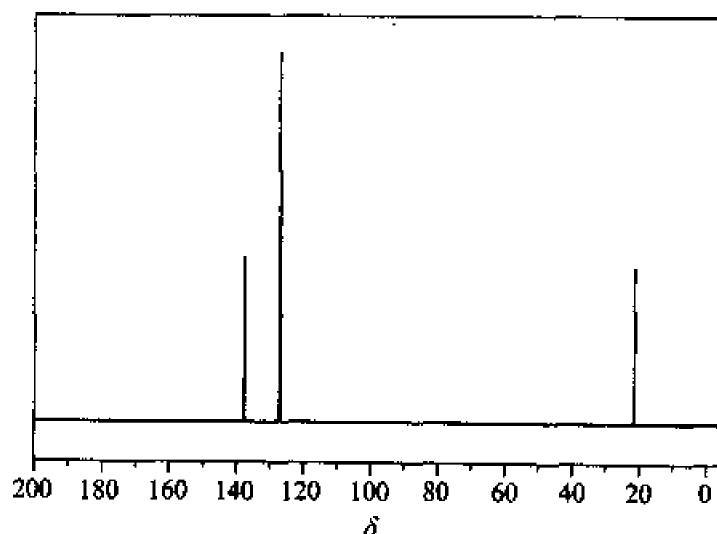


解析结果：

位置	δ
A	6.78
B	2.26

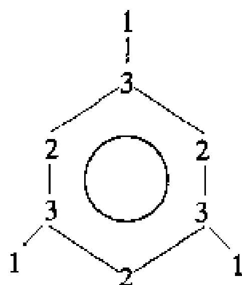


(5) 质子去耦^{13}C NMR 谱：



解析结果：

δ	位置
137.66	3
126.99	2
21.17	1



(6) 偏共振^{13}C NMR 谱：

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~140	单峰
~130	双峰
~20	四重峰

(7) 综合解析：

① 根据分子式 C_9H_{12}，计算不饱和度为 4，推测化合物可能含有苯环(C_6H_5)，残余基团为 $-C_3H_7$。

② UV 表明存在苯环。

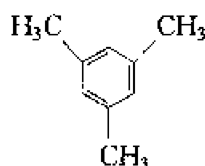
③ IR 表明：1600 cm^{-1}，1450 cm^{-1}有吸收，表明有苯环。

④ MS 表明：分子离子峰 $m/z = 120$。碎片离子峰 $m/z = 105$，$M - 105 = 120 - 105 = 15$，失去基团可能为 CH_3。

⑤ ^{1}H NMR 表明：

吸收峰位置(δ)	吸收峰强度	峰裂分情况	对应基团	相邻基团信息
~7	3	单峰	苯环上氢	
~2-3	9	单峰	$—CH_3$	无相邻碳上氢

故推测化合物结构为



⑥ ^{13}C NMR 表明：

吸收峰位置(δ)	对应碳种类数	峰裂分情况	对应碳类型	相邻基团信息
~140	1	单峰	苯环上碳	无氢相连
~130	1	双峰	苯环上碳	与一个氢相连
~20	1	四重峰	甲基	与三个氢相连

与所推测结构吻合。

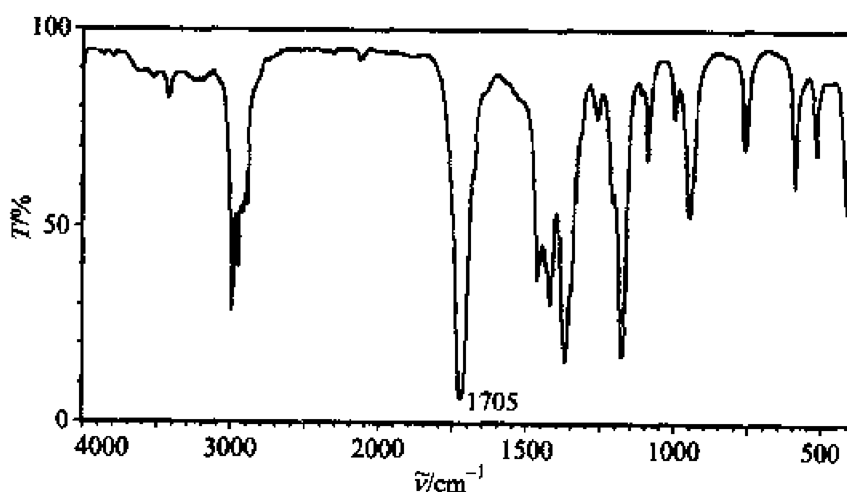
（三）波谱解析综合应用习题

习题 1：依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

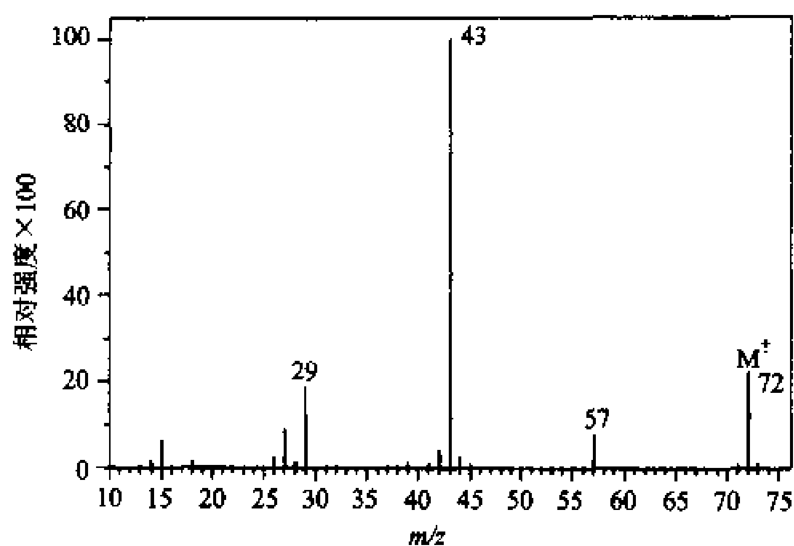
（1）紫外光谱：

实验条件：33.3 mg/10mL 乙醇溶液，1cm 样品池；
实验结果：最大吸收峰位于 275 nm 处，吸光度为 0.70。

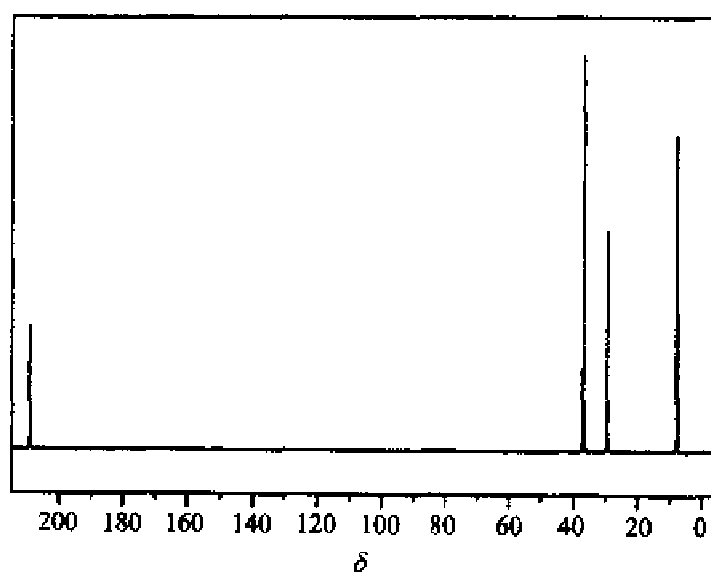
（2）红外光谱：



(3) 质谱:



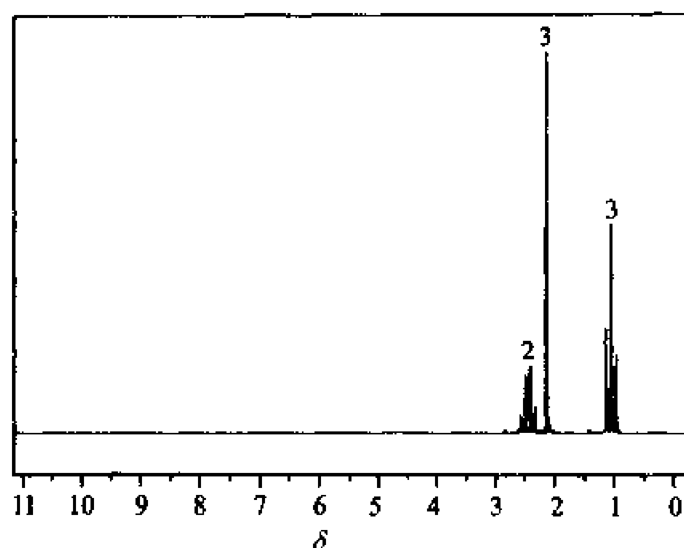
(4) ^{13}C NMR 谱:



(5) 偏共振^{13}C NMR 谱:

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况	吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~10	四重峰	~40	三重峰
~30	四重峰	~210	单峰

(6) ^{1}H NMR 谱：

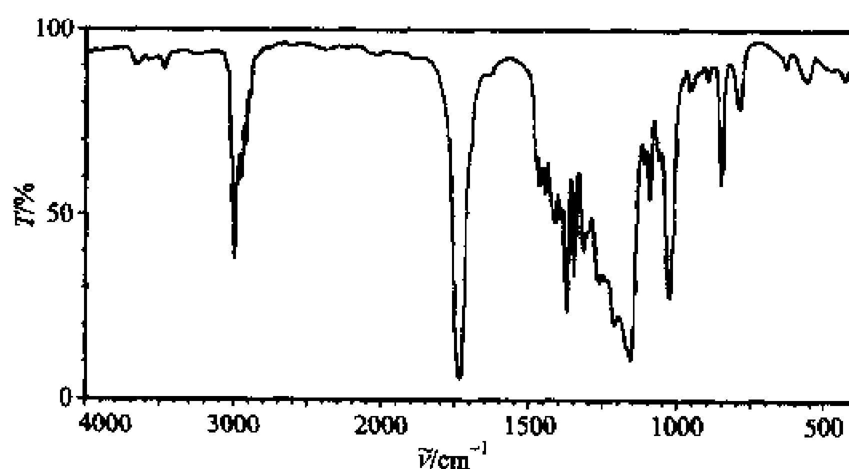


习题 2：化合物分子式为 $C_8H_{14}O_4$，依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

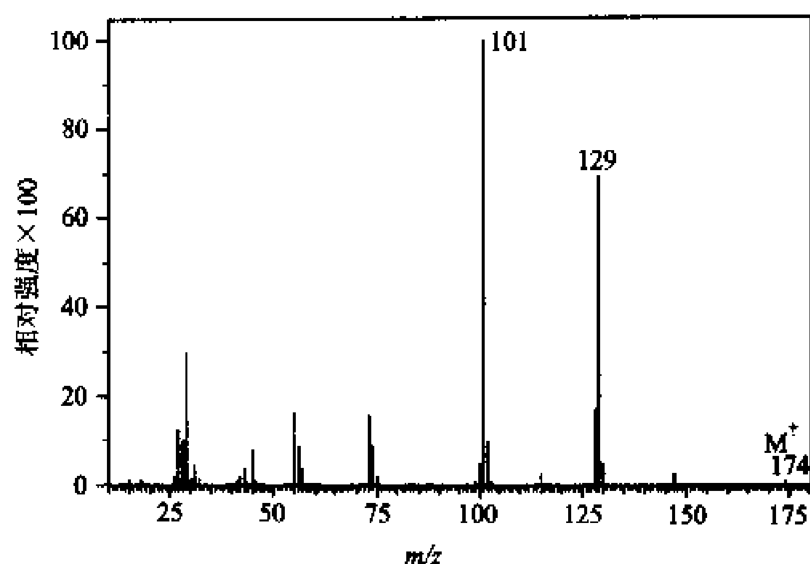
(1) 紫外光谱：

210 nm 以上区域无吸收。

(2) 红外光谱：



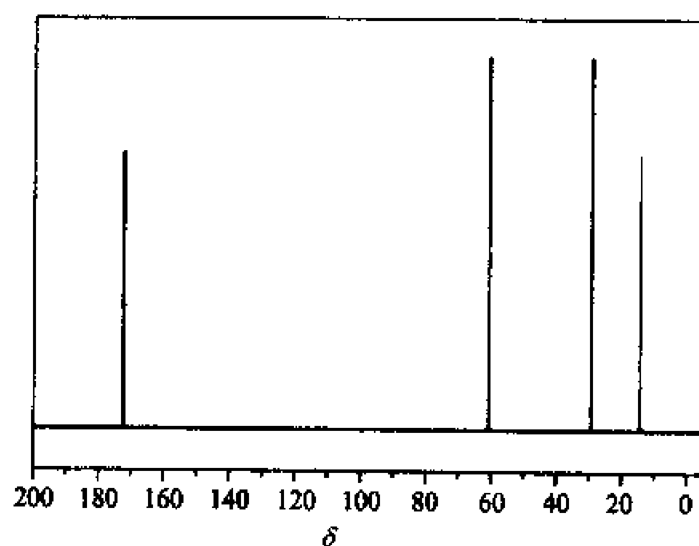
（3）质谱：



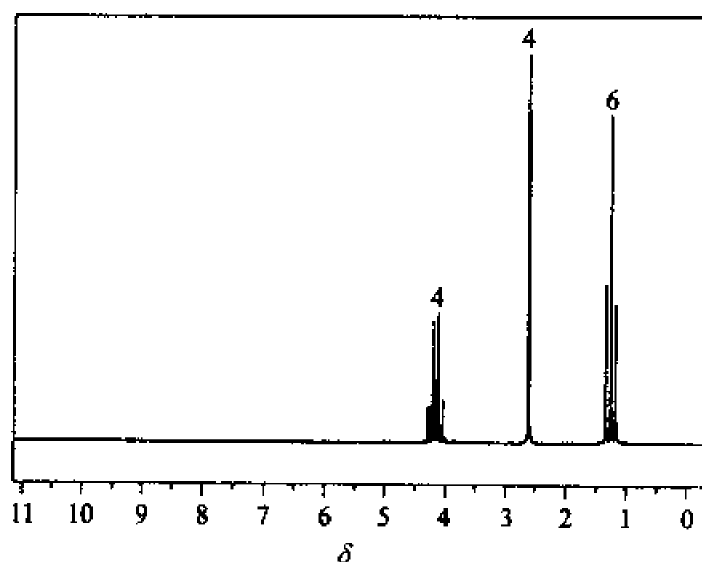
（4）偏共振^{13}C NMR 谱：

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况	吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~20	四重峰	~60	三重峰
~30	三重峰	~170	单峰

（5）^{13}C NMR 谱：



(6) ^{1}H NMR 谱：

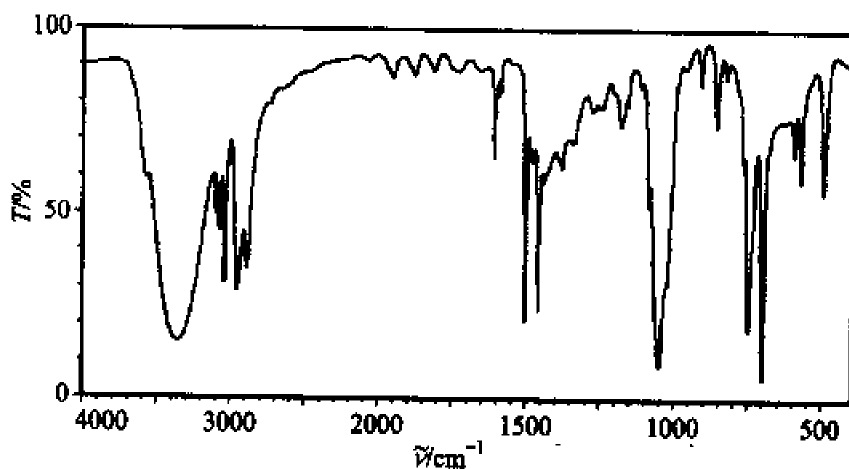


习题 3：化合物分子式为 $C_8H_{10}O$，依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

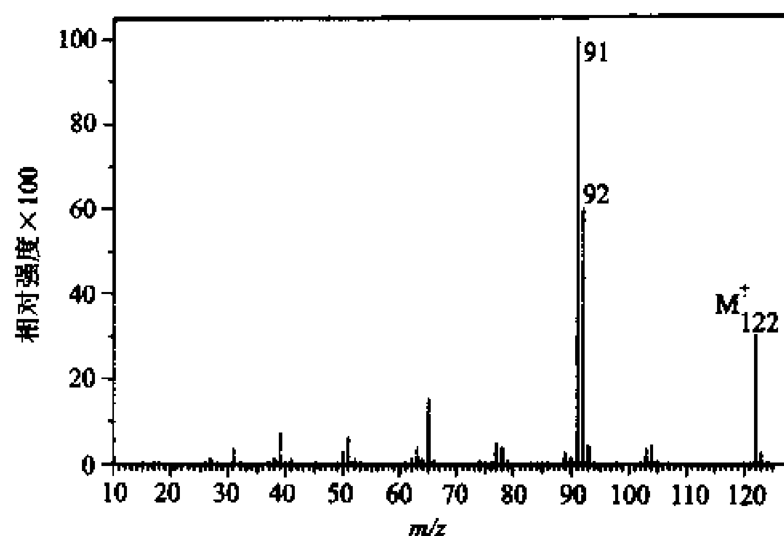
(1) 紫外光谱：

实验条件：5.662mg/10mL 乙醇溶液，1 cm 样品池；
实验结果：最大吸收峰位于 260 nm 处，吸光度为 0.90。

(2) 红外光谱：



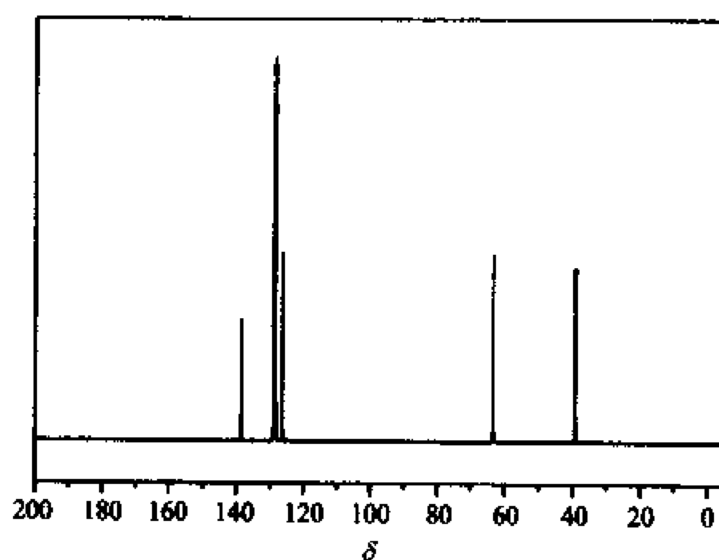
(3) 质谱：



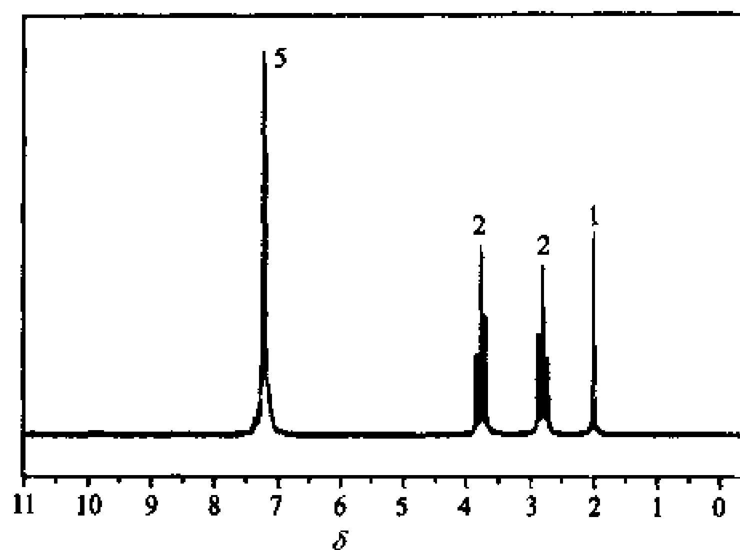
(4) 偏共振 ^{13}C NMR 谱：

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况	吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~40	三重峰	~60	三重峰

(5) ^{13}C NMR 谱：



(6) ^{1}H NMR 谱：

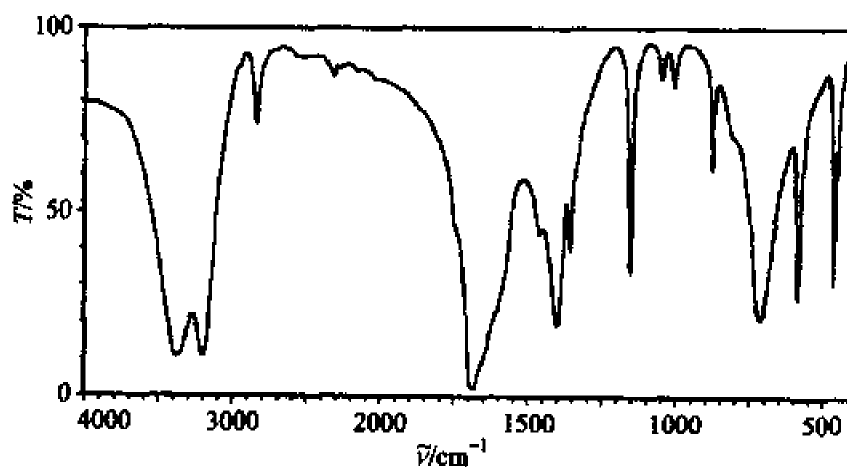


习题 4：依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

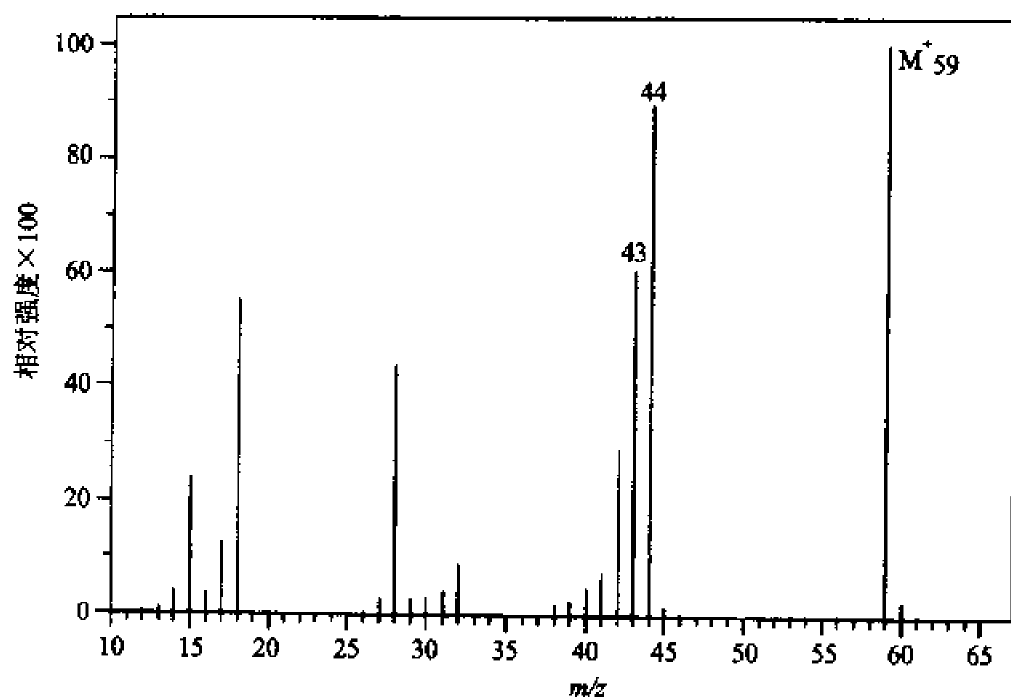
(1) 紫外光谱：

210 nm 以上区域无吸收。

(2) 红外光谱：



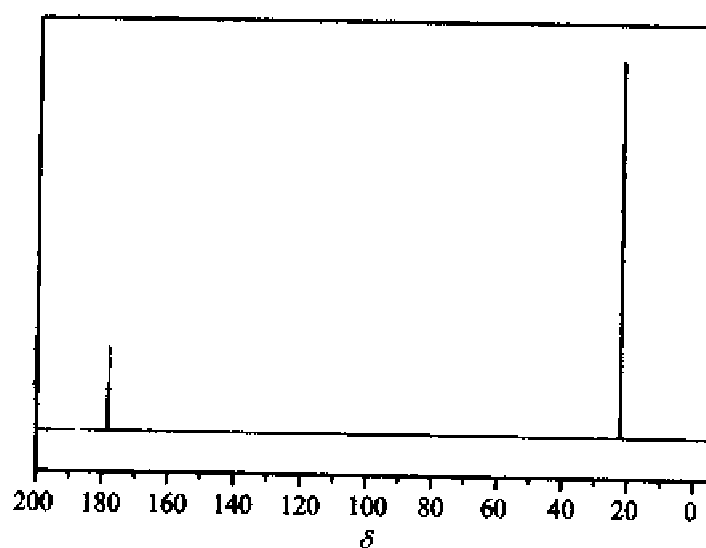
（3）质谱：



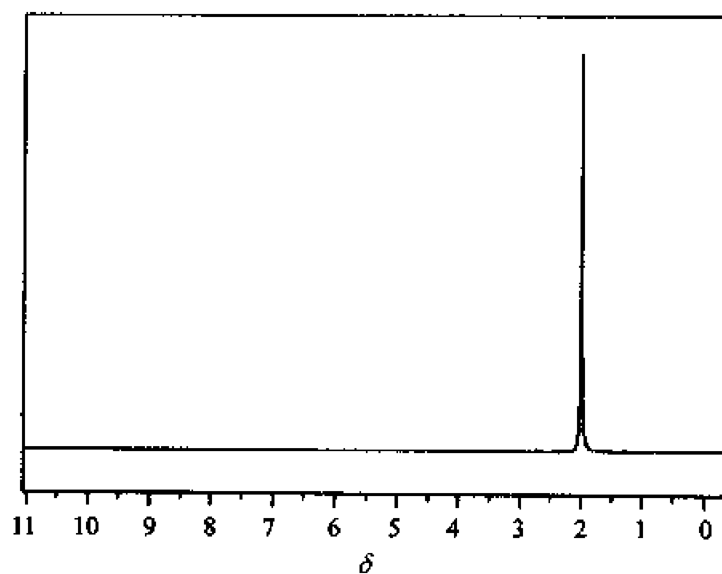
（4）偏共振^{13}C NMR 谱：

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况	吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~20	四重峰	~180	单峰

（5）^{13}C NMR 谱：



(6) ^{1}H NMR 谱:

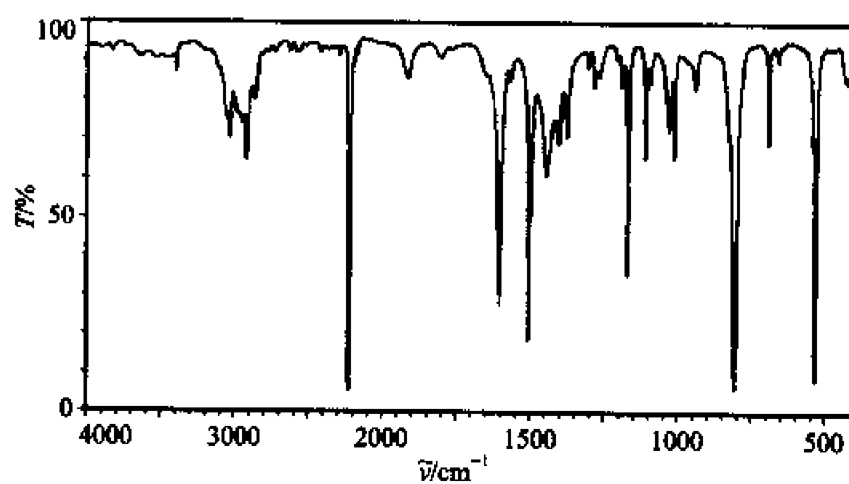


习题 5:依据下列图谱及数据推测分子结构,并对相应谱图进行解析。

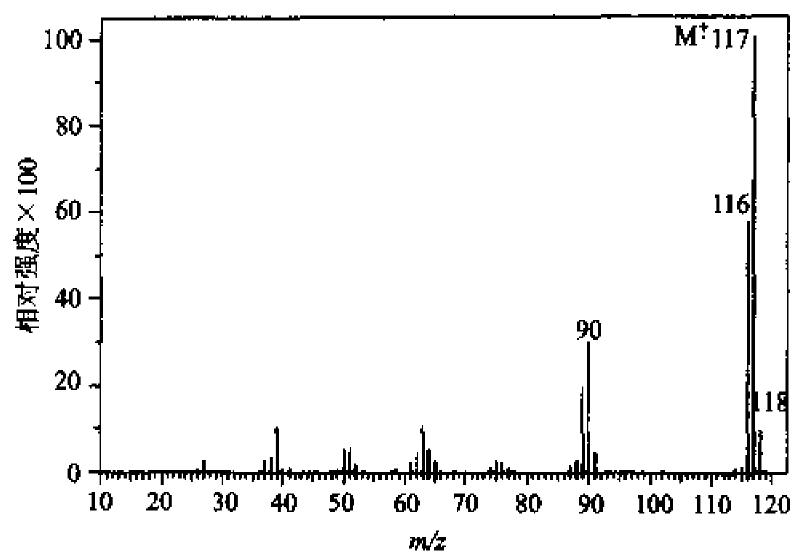
(1) 紫外光谱:

实验条件: 乙醇溶液				
实验结果:	λ_{max}/nm	κ_{max}	λ_{max}/nm	κ_{max}
	237	17200	268	750

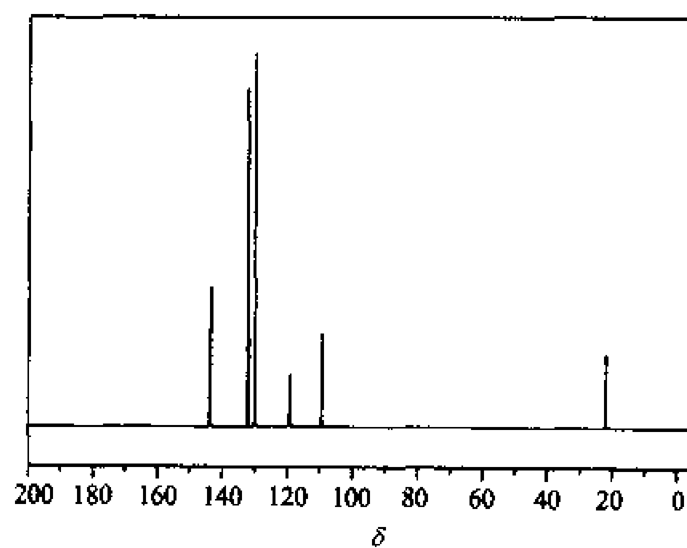
(2) 红外光谱:



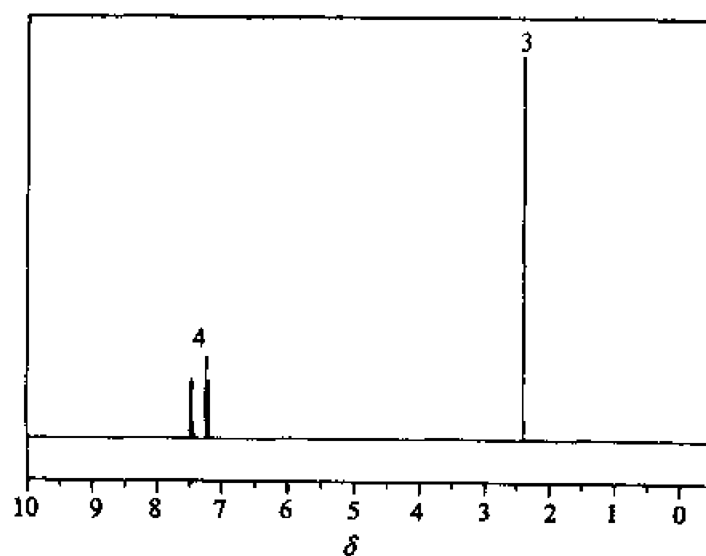
（3）质谱：



（4）^{13}C NMR 谱：



（5）^{1}H NMR 谱：

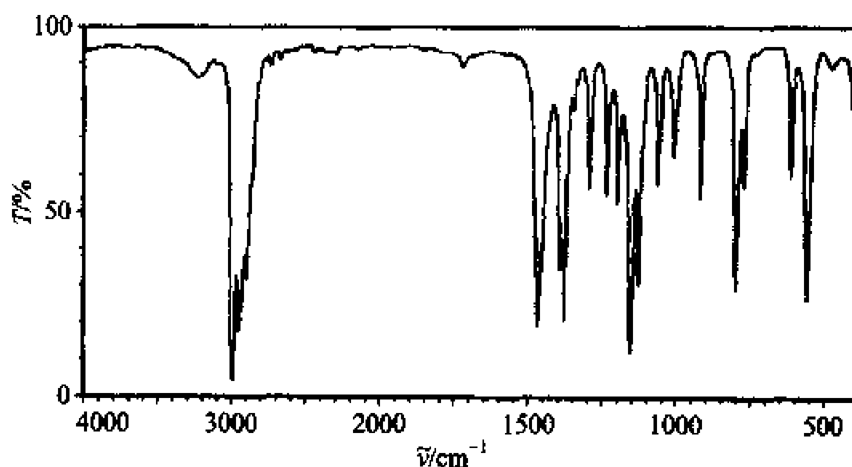


习题 6：化合物分子式为 $C_5H_{11}Cl$，依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

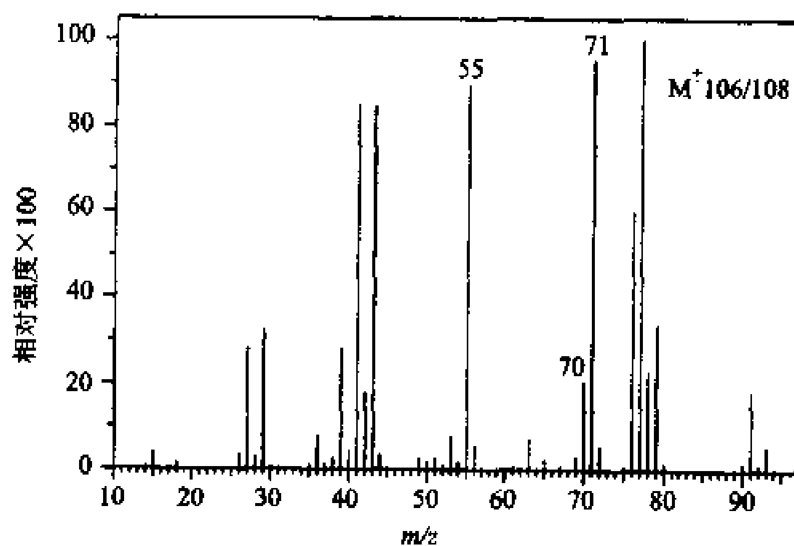
（1）紫外光谱：

210 nm 以上区域无吸收。

（2）红外光谱：



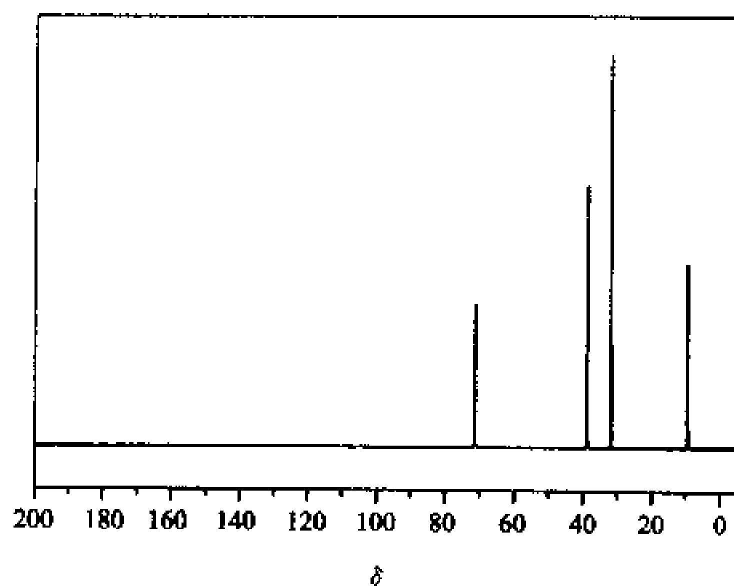
（3）质谱：



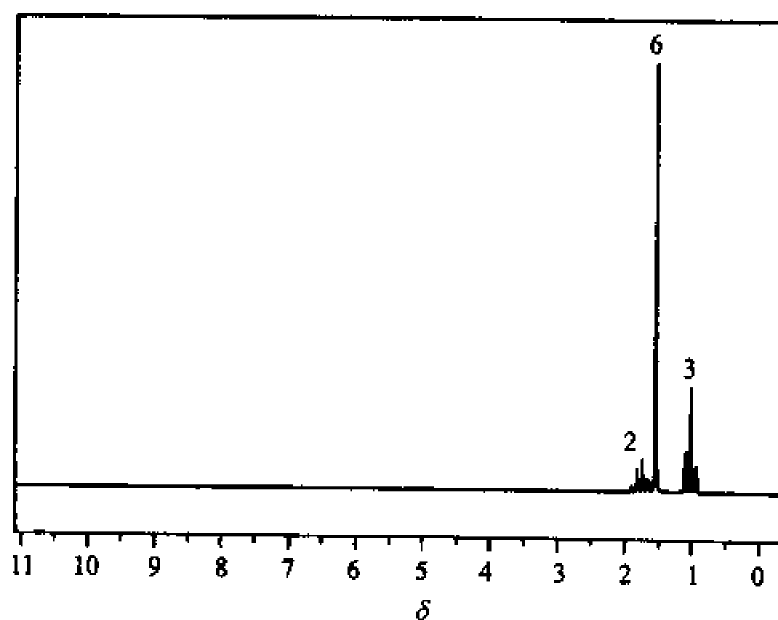
（4）偏共振 ^{13}C NMR 谱：

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况	吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~10	四重峰	~40	三重峰
~30	四重峰	~70	单峰

(5) ^{13}C NMR 谱：



(6) ^{1}H NMR 谱：

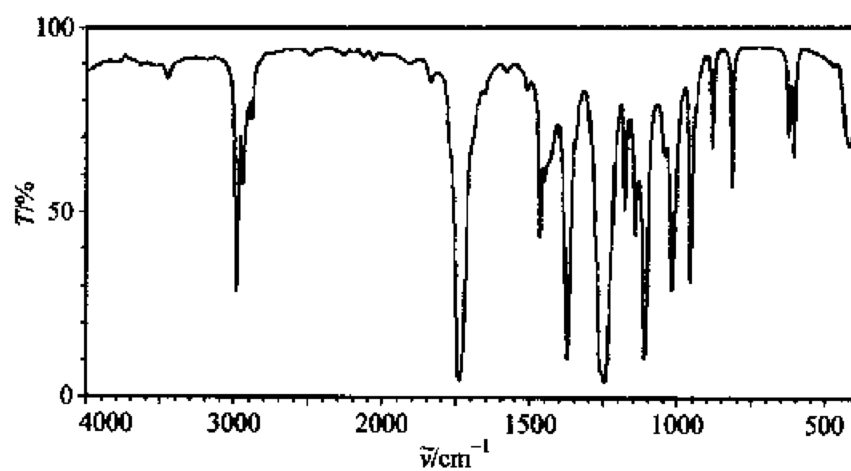


习题 7：化合物分子式为 $C_5H_{10}O_2$，依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

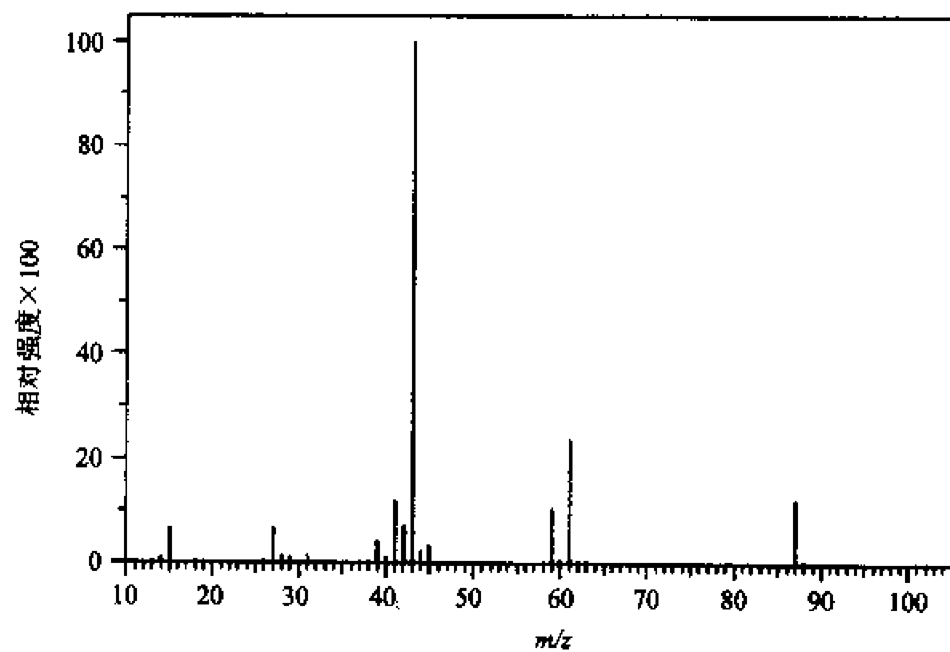
(1) 紫外光谱：

210 nm 以上区域无吸收。

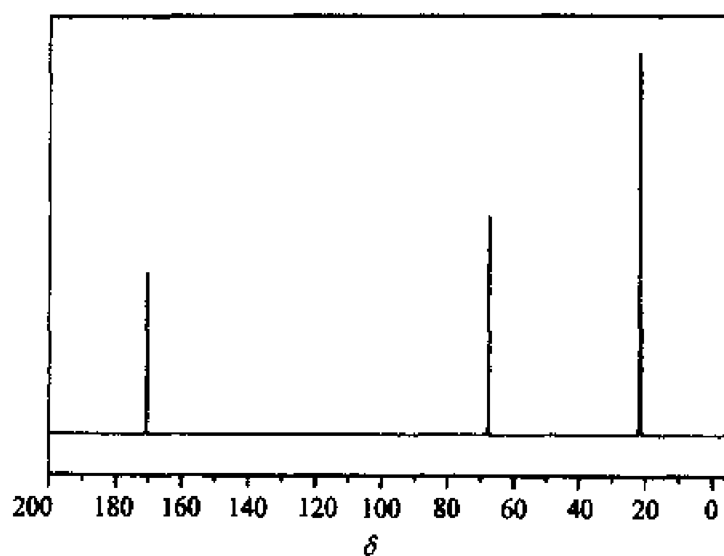
（2）红外光谱：


100
T/%
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
$\tilde{\nu}$/cm^{-1}

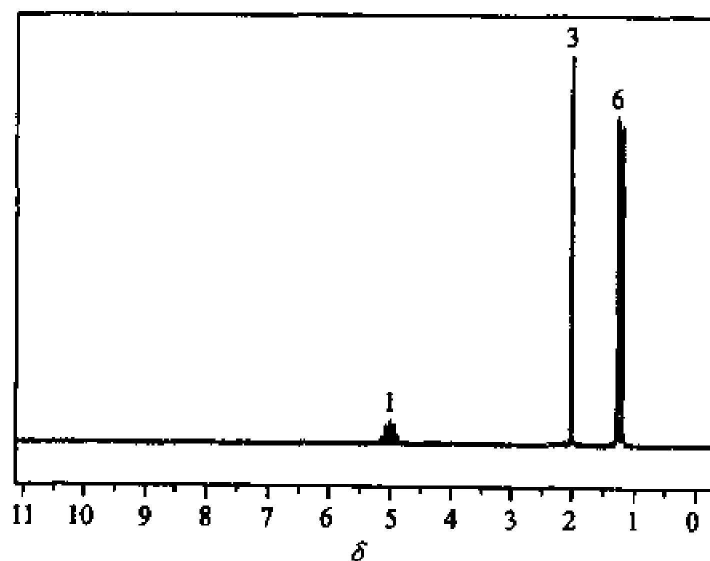
（3）质谱：


100
80
60
40
20
0
相对强度×100
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
m/z

(4) ^{13}C NMR 谱：



(5) ^{1}H NMR 谱：

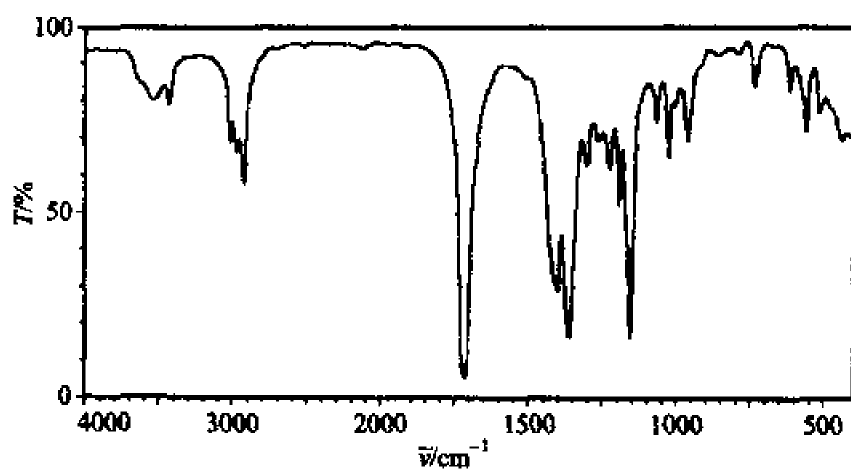


习题 8：依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

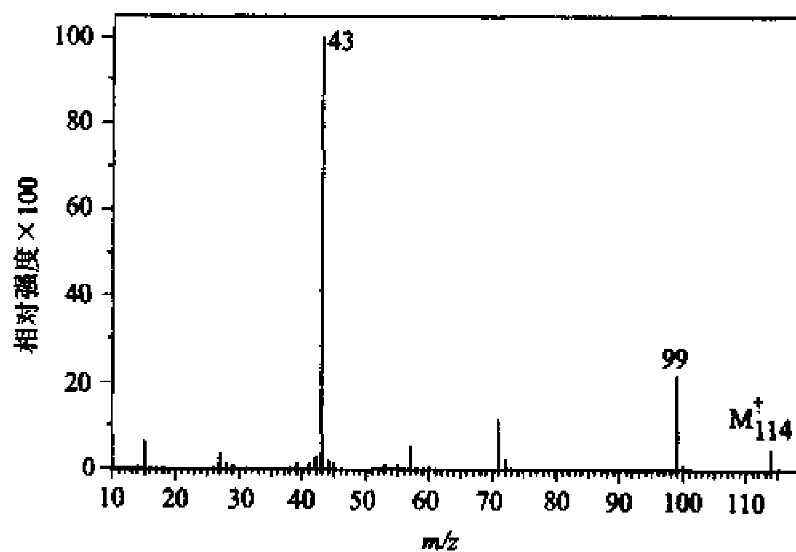
(1) 紫外光谱：

实验条件：104.1mg/10mL 乙醇溶液，0.2cm 样品池；
实验结果：最大吸收峰位于 275 nm 处，吸光度为 0.85。

（2）红外光谱：



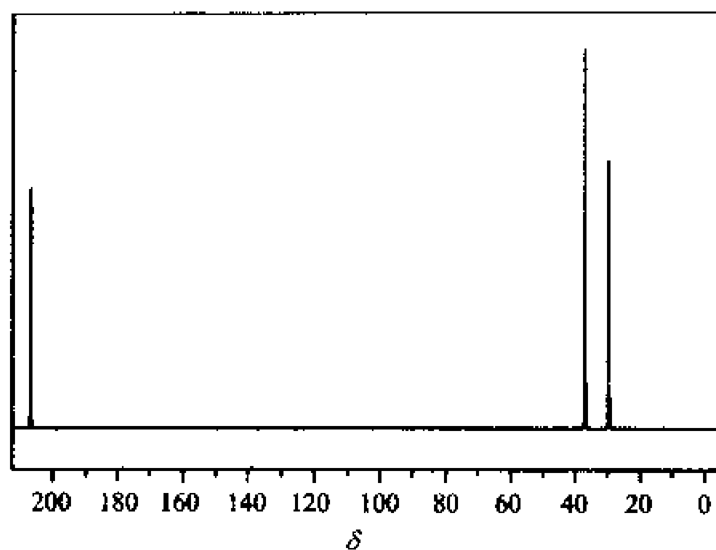
（3）质谱：



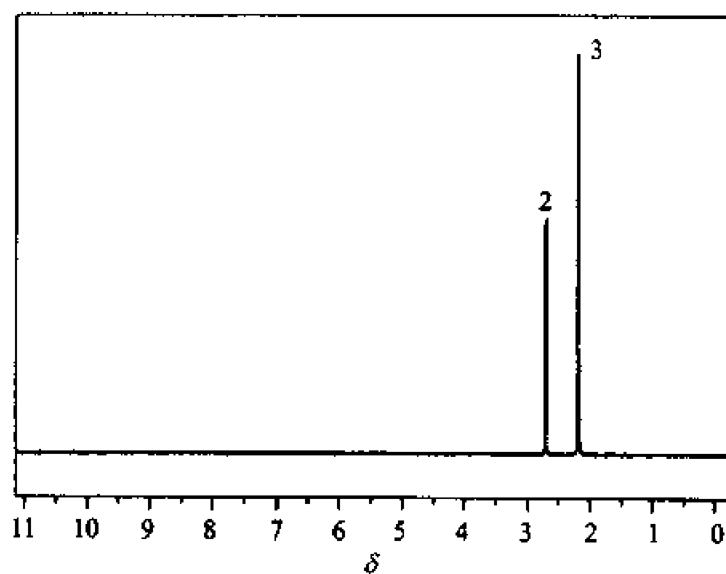
（4）偏共振^{13}C NMR 谱：

吸收峰位置(δ)	峰裂分情况	吸收峰位置(δ)	峰裂分情况
~30	四重峰	~210	单峰
~40	三重峰		

(5) ^{13}C NMR 谱：

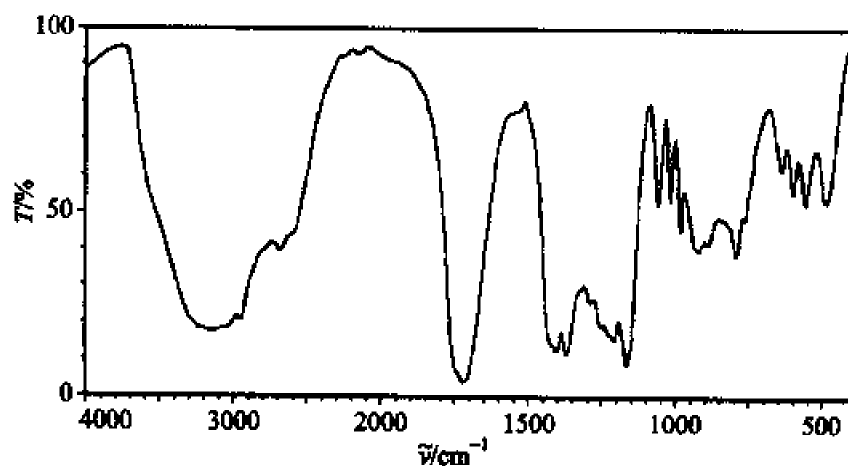


(6) ^{1}H NMR 谱：

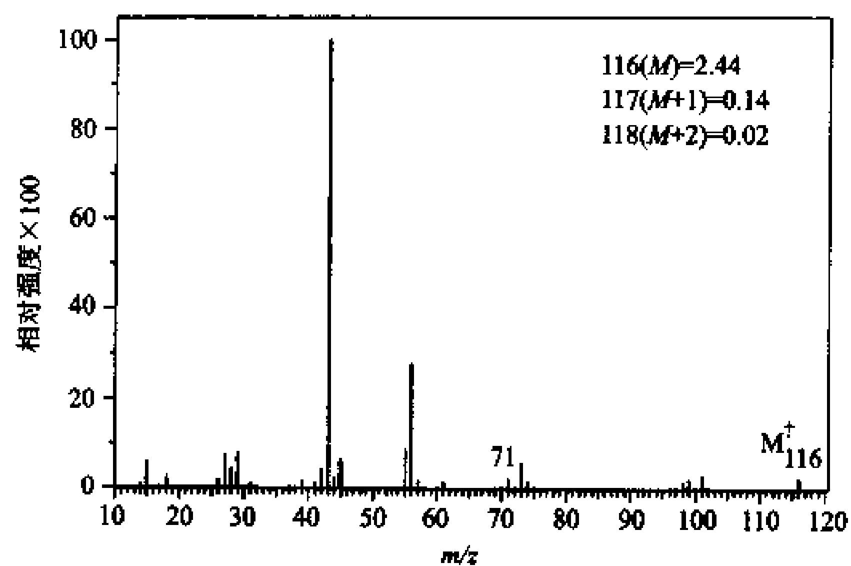


习题 9：依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

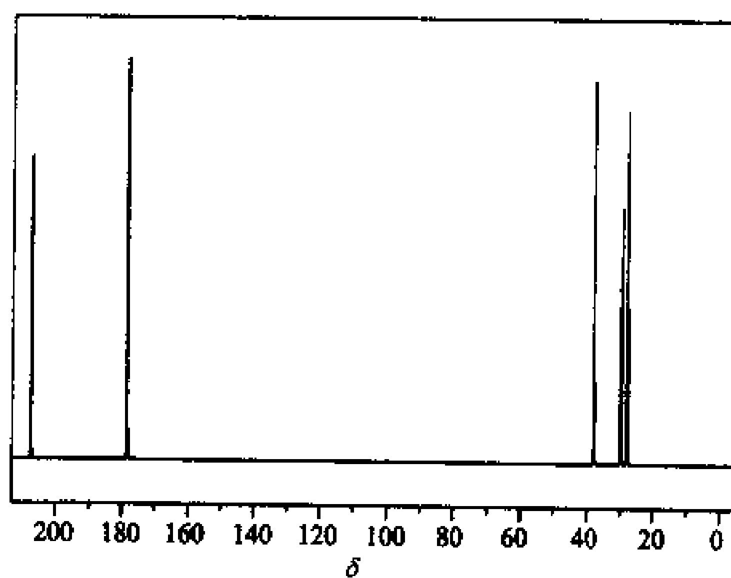
(1) 红外光谱：



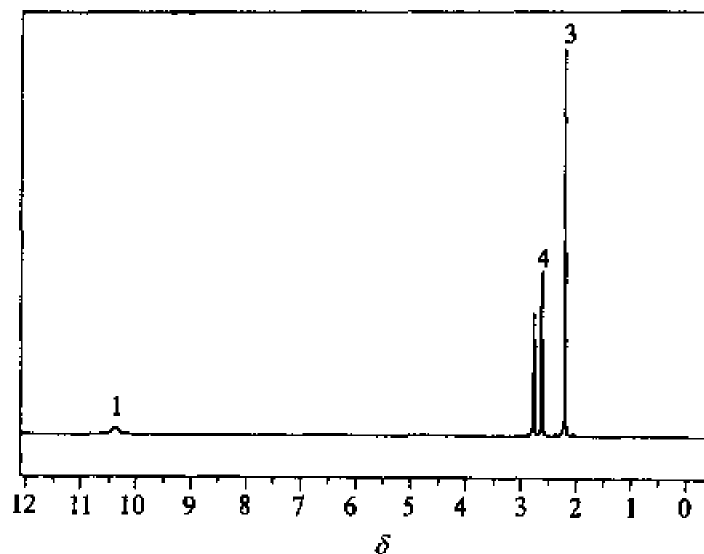
(2) 质谱：



(3) ^{13}C NMR 谱：

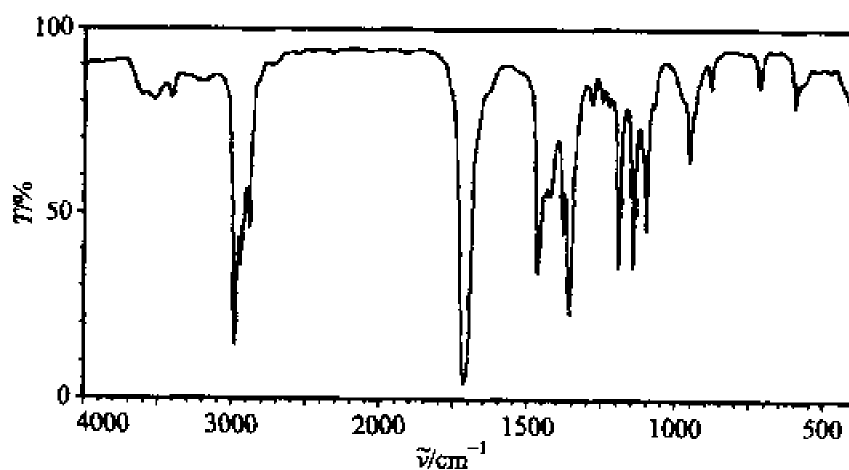


(4) ^{1}H NMR 谱：

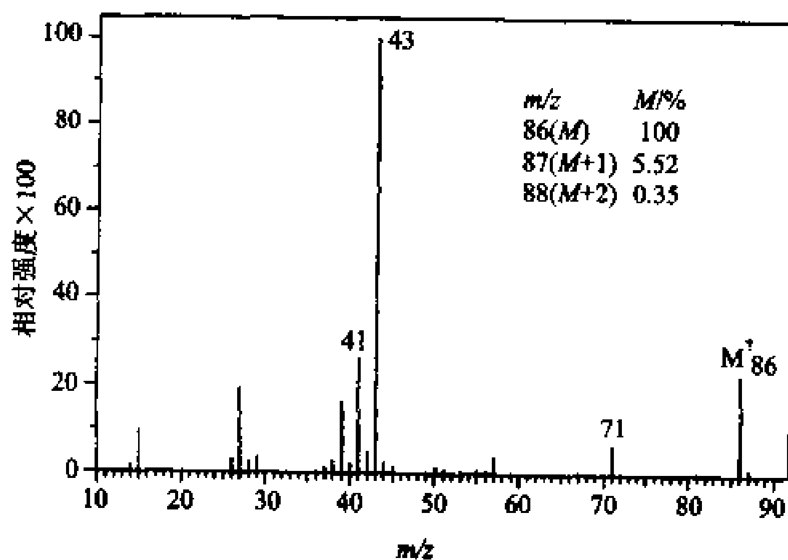


习题 10：依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

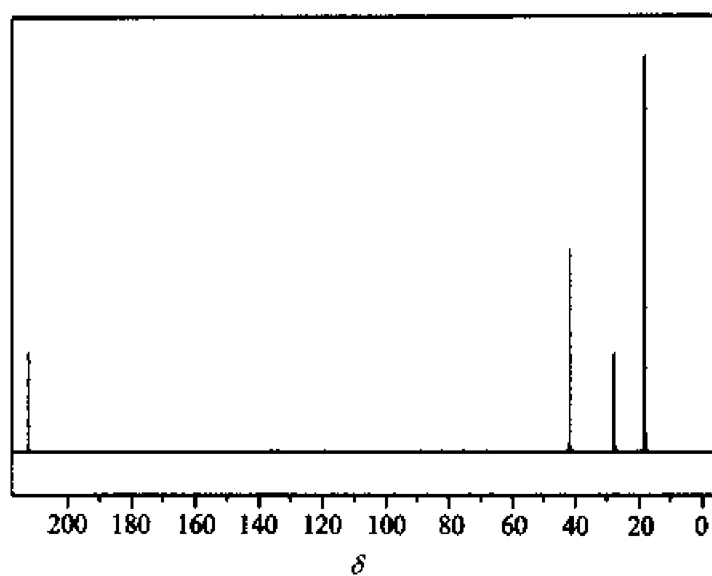
(1) 红外光谱：



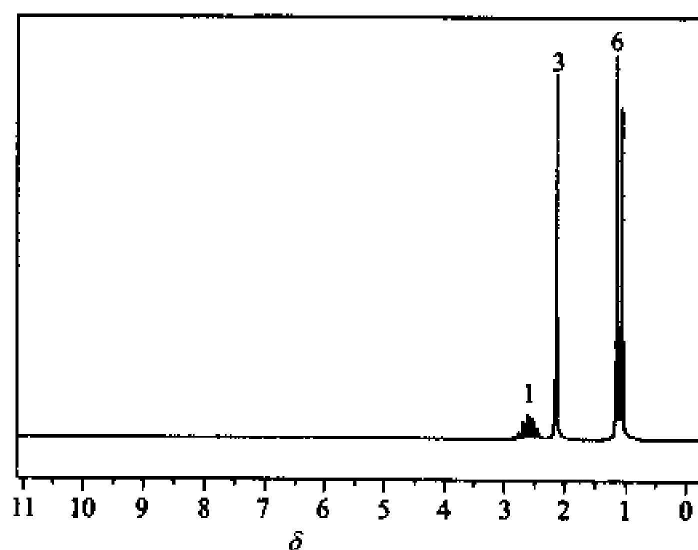
(2) 质谱：



(3) ^{13}C NMR 谱：

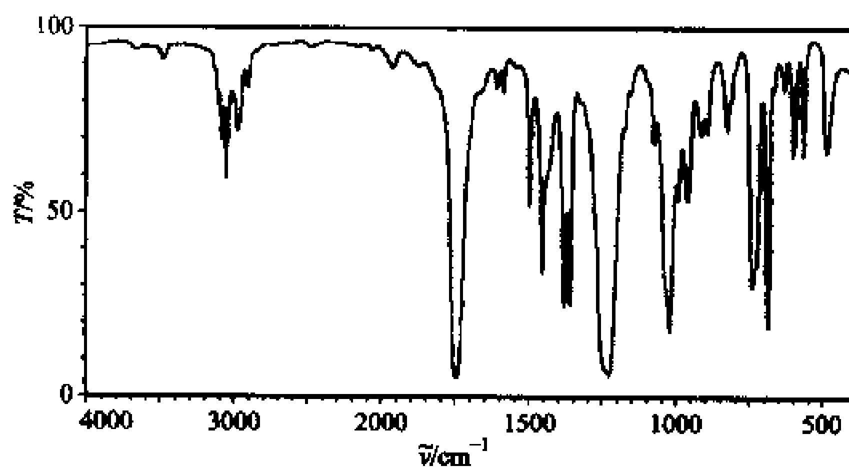


(4) ^{1}H NMR 谱：

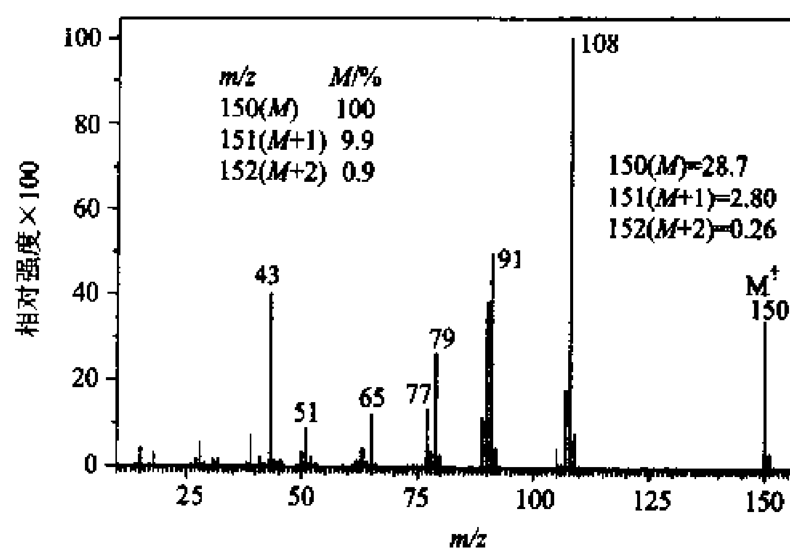


习题 11：依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

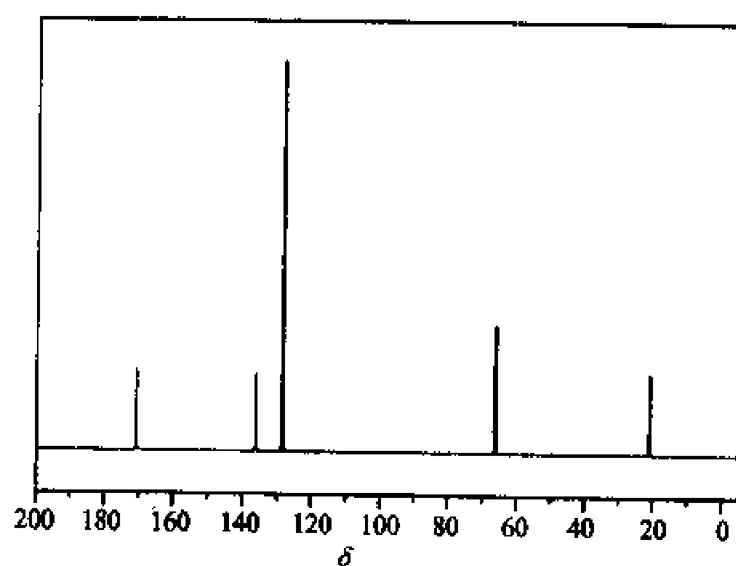
(1) 红外光谱：



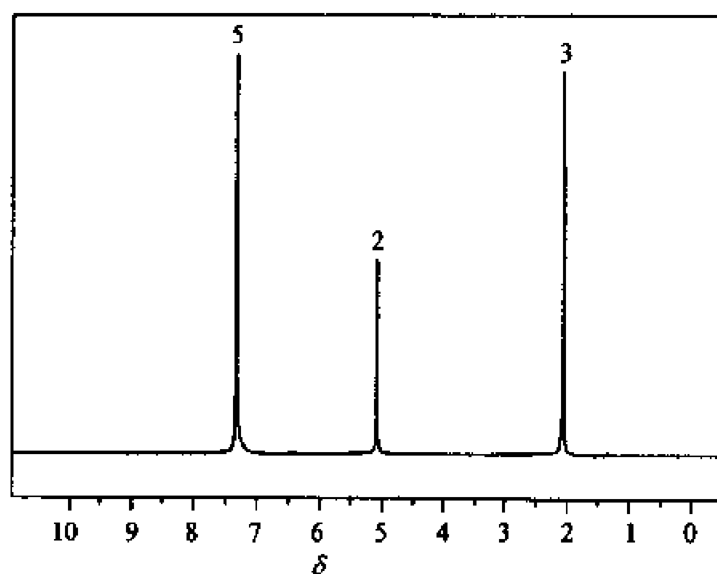
（2）质谱：



（3）^{13}C NMR 谱：



(4) ^{1}H NMR 谱：

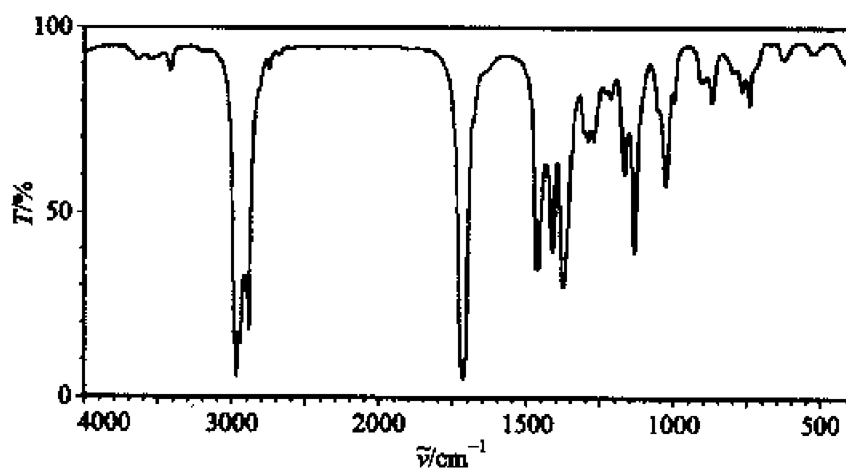


习题 12：依据下列图谱及数据推测分子结构，并对相应谱图进行解析。

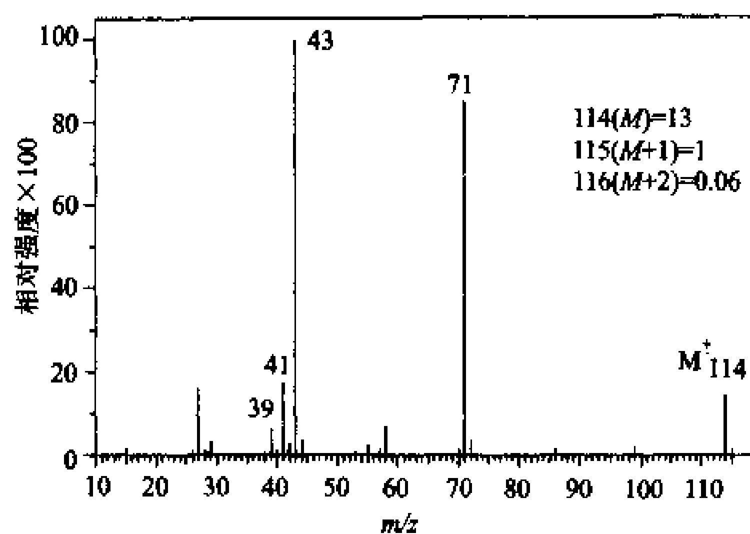
(1) 紫外光谱：

实验条件：乙醇溶液	
实验结果：λ_{max}/nm	ε_{max}
273	20

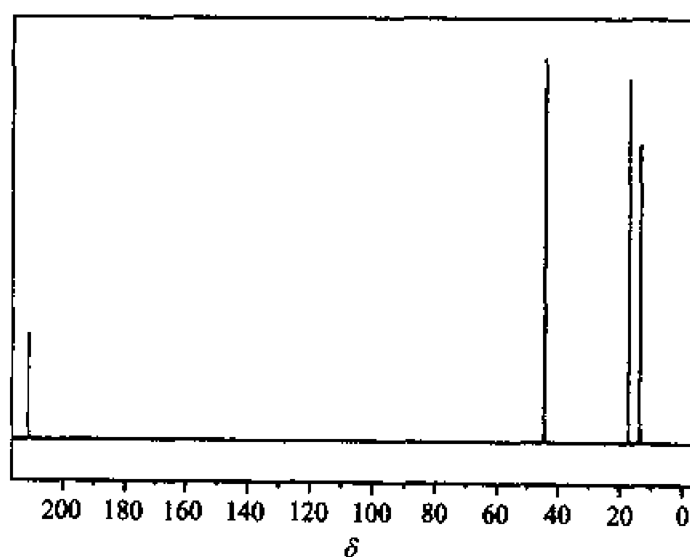
(2) 红外光谱：



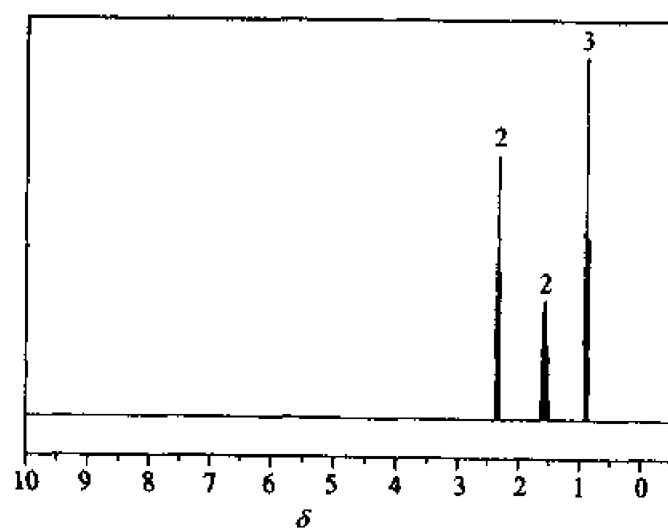
(3) 质谱：



(4) ^{13}C NMR 谱：



(5) ^{1}H NMR 谱：



附录二　国际单位制(SI)

1. SI 基本单位*

量		单位	
名称	符号	名称	符号
长度	l	米	m
质量	m	千克(公斤)*	kg
时间	t	秒	s
电流	I	安[培]*	A
热力学温度	T	开[尔文]	K
物质的量	n	摩[尔]	mol
发光强度	I_v	坎[德拉]	cd

2. 常用的 SI 导出单位

名称	符号	名称	符号	定义式
频率	ν	赫[兹]	Hz	s^{-1}
能量	E	焦[耳]	J	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
力	F	牛[顿]	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2} = J \cdot m^{-1}$
压力	p	帕[斯卡]	Pa	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = N \cdot m^{-2}$
功率	P	瓦[特]	W	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} = J \cdot s^{-1}$
电荷量	Q	库[仑]	C	$A \cdot s$
电位;电压;电动势	U	瓦[特]	V	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1} = J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$
电阻	R	欧[姆]	Ω	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1}$
电导	G	西[门子]	S	$kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^3 \cdot A^2 = \Omega^{-1}$
电容	C	法[拉]	F	$A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-2} = A \cdot s \cdot V^{-1}$
磁通量	ϕ	韦[伯]	Wb	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s$
电感	L	亨[利]	H	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1} \cdot s$
磁通量密度(磁感应强度)	B	特[斯拉]	T	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s \cdot m^{-2}$

附录三　一些物理和化学的基本常数（1986 年国际推荐值）

量	符　号	数　　值	单　　位
光速	c	299 792 458	$m \cdot s^{-1}$
真空导磁率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	$N \cdot A^{-2}$
		12.566 370 614…	$10^{-7} N \cdot A^{-2}$
真空电容率，$1/\mu_0 c^2$	ε_0	8.854 187 817…	$10^{-12} F \cdot m^{-1}$
牛顿引力常数	G	6.672 59	$10^{-11} m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-2}$
普朗克常量	h	6.626 075 5	$10^{-34} J \cdot s$
$h/2\pi$	$\hbar$	1.054 572 66	$10^{-34} J \cdot s$
基本电荷	e	1.602 177 33	$10^{-19} C$
电子质量	m_e	0.910 938 97	$10^{-30} kg$
质子质量	m_p	1.672 623 1	$10^{-27} kg$
质子－电子质量比	m_p/m_e	1 836.152 701	
精细结构常数	α	7.297 353 08	10^{-2}
精细结构常数的倒数	α^{-1}	137.035 989 5	
里德伯常量	R_∞	10 973 731.534	m^{-1}
阿伏加德罗常数	L, N_A	6.022 136 7	$10^{23} mol^{-1}$
法拉第常数	F	96 485.309	$C \cdot mol^{-1}$
摩尔气体常数*	R	8.314 510	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
玻耳兹曼常数，R/L	k	1.380 658	$10^{-23} J \cdot K^{-1}$
斯忒藩－玻耳兹曼常量，$2\pi^5 k^4/15h^3c^2$	σ	5.670 51	$10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
电子伏，$(e/C)J = \|e\|J$	eV	1.602 177 33	$10^{-19} J$
（统一）原子质量单位			
原子质量常数，$(1/12)m(^{12}C)$	u	1.660 540 2	$10^{-27} kg$

* 摩尔气体常数 R 值的量纲换算（供参阅以前的文献书籍时参考）

$$R = 8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 8.314 \times 10^7\ erg \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= 1.9872\ cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= 0.08206\ dm^3 \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= 62.364\ dm^3 \cdot mmHg \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

用于构成十进倍数和分数单位的词头

因　数	词头名称	符　号	因　数	词头名称	符　号
10^{-1}	分	d	10^{1}	十	da
10^{-2}	厘	c	10^{2}	百	h
10^{-3}	毫	m	10^{3}	千	k
10^{-6}	微	μ	10^{6}	兆	M
10^{-9}	纳[诺]	n	10^{9}	吉[咖]	G
10^{-12}	皮[可]	p	10^{12}	太[拉]	T
10^{-15}	飞[母托]	f	10^{15}	拍[它]	P
10^{-18}	阿[托]	a	10^{18}	艾[可萨]	E

* 按《中华人民共和国法定计量单位》规定：[　]内的字，是在不致引起混淆的情况下，可以省略的字；(　)内的字为前者同义词，下同。

附录四　常用的换算因数

1. 能量

	J	cal	erg	$cm^3\cdot atm$	eV
1J	1	0.2390	10^7	9.869	6.242×10^{18}
1 cal	4.184	1	4.184×10^7	41.29	2.612×10^{19}
1 erg	10^{-7}	2.390×10^{-3}	1	9.869×10^{-7}	6.242×10^{11}
1 $cm^3\cdot atm$	0.1013	2.422×10^{-2}	1.013×10^5	1	6.325×10^{17}
1 eV	1.602×10^{-19}	3.829×10^{-20}	1.602×10^{-12}	1.581×10^{-18}	1

2. 相当的能量

	$J\cdot mol^{-1}$	$cal\cdot mol^{-1}$	尔格·分子
1 cm^{-1}的波数	11.96	2.859	1.986×10^{-16}
每分子的电子伏特(eV)的能量	9.649×10^4	2.306×10^4	1.602×10^{-12}

3. 压力

	Pa	atm	mmHg	bar(巴)	$dyn\cdot cm^{-2}$ (达因·厘米$^{-2}$)	1 bf·in^{-2} (磅力·英寸$^{-2}$)
1 Pa	1	9.869×10^{-5}	7.501×10^{-3}	10^{-5}	10	1.450×10^{-4}
1 atm	1.013×10^{-5}	1	760.0	1.013	1.013×10^6	14.70
1 mmHg(Torr)	133.3	1.316×10^{-3}	1	1.333×10^{-3}	1333	1.934×10^{-2}
1 bar	10^5	0.9869	750.1	1	10^6	14.50
1 $dyn\cdot cm^{-2}$	10^{-1}	9.869×10^{-7}	7.501×10^{-4}	10^{-6}	1	1.450×10^{-5}
1 $lbf\cdot in^{-2}$	6895	805×10^{-2}	51.71	6.895×10^{-2}	6.895×10^4	1

0℃(冰点)	273.15 K
升(L)	1 dm^3(1964 年后的定义)
升(L)	1.000 028 dm^3(1964 年前的定义)
英寸(in)	2.54×10^{-2} m
磅(lb)	0.453 6 kg
埃(A)	1×10^{-10} m = 0.1 nm

附录五　化学上重要点群的特征标表

1．无轴群

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z\ xy\ xz\ yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

2．C_n 群

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_s	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{Bmatrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$ (yz, xz)

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	−1	1	−1		$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{Bmatrix}-i \\ i\end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε		
E	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon - \exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^2		
E_3	1	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	ε^{3*}		
	1	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	ε^3		

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1		
E_1	1	ε	i	−1	$-i$	$-\varepsilon^*$	ε	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-i$	−1	i	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε		
E_2	1	i	−1	1	−1	$-i$	i	$-i$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-i$	−1	1	−1	i	$-i$	i		
E_3	1	$-\varepsilon$	i	−1	$-i$	ε^*	ε	$-\varepsilon^*$		
	1	$-\varepsilon^*$	−1	−1	i	ε	ε^*	$-\varepsilon$		

3. D_n 群

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	z, R	
E_1	2	2cos 72°	2cos 144°	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2cos 144°	2cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

4. C_{nv}群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	R_z	
E_1	2	2cos 72°	2cos 144°	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2cos 144°	2cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

5. C_{nh}群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\epsilon=\exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{Bmatrix}1\\1\end{Bmatrix}$	ϵ ϵ^*	ϵ^* ϵ	1 1	ϵ ϵ^*	ϵ^* ϵ	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{Bmatrix}1\\1\end{Bmatrix}$	ϵ ϵ^*	ϵ^* ϵ	-1 -1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)	
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$		

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_1'	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2'	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1''	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	-1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	-1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ	S_6	S_3		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	ε^*	ε	-1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	ε	ε^*	-1	ε	ε^*		

6. D_{nh}群

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	2cos 72°	2cos 144°	0	2	2cos 72°	2cos 144°	0	(x, y)	
E_2'	2	2cos 144°	2cos 72°	0	2	2cos 144°	2cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	2cos 72°	2cos 144°	0	−2	−2cos 72°	−2cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2cos 144°	2cos 72°	0	−2	−2cos 144°	−2cos 72°	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	−2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	1	2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0		

7. D_{nd}群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	2cos 72°	2cos 144°	0	2	2cos 72°	2cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2cos 144°	2cos 72°	0	2	2cos 144°	2cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	2cos 72°	2cos 144°	0	−2	−2cos 72°	−2cos 144°	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2cos 144°	2cos 72°	0	−2	−2cos 144°	−2cos 72°	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

8. S_n 群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy
E	$\{1$	i	-1	$-i\}$	$(x,y);(R_x,R_y)$	(xz,yz)
	$\{1$	$-i$	-1	$i\}$		

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	$\{1$	ε	ε^*	1	ε	$\varepsilon^*\}$	(R_x,R_y)	(x^2-y^2, xy)
	$\{1$	ε^*	ε	1	ε^*	$\varepsilon\}$		(xz,yz)
A_u	1	1	1	1	1	-1	z	
E_u	$\{1$	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*\}$	(x,y)	
	$\{1$	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon\}$		

S_8	E	S_2	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	z	
E_1	$\{1$	ε	i	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-i$	$\varepsilon^*\}$	(x,y)	
	$\{1$	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	i	$\varepsilon\}$	(R_x,R_y)	
E_2	$\{1$	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i\}$		
	$\{1$	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	$i\}$		(x^2-y^2, xy)
E_3	$\{1$	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	-1	ε^*	i	$-\varepsilon\}$		
	$\{1$	$-\varepsilon$	i	ε^*	-1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*\}$		(xz,yz)

9. 立方体群

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	$\{1$	ε	ε^*	$1\}$		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
	$\{1$	ε^*	ε	$1\}$		
T	3	0	0	-1	$(R_x,R_y,R_z);(x,y,z)$	(xy,xz,yz)

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_g	$\{1$	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	$1\}$		$(2z^2-x^2-y^2,$
	$\{1$	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	$1\}$		$x^2-y^2)$
E_u	$\{1$	ε	ε^*	1	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-1\}$		
	$\{1$	ε^*	ε	1	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-1\}$		
T_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x,R_y,R_z)	(xz,yz,xy)
T_u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x,y,z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	−1	1	1	−1		
E	2	0	2	−1	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	1	−1	0	−1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	
T_2	3	−1	−1	0	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

10. 线性分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\phi$	…	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	…	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	…	−1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\phi$	…	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	…	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\phi$	…	0		
…	…	…	…	…		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	-1	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	-1	-1	$\cdots$	-1	z	
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	-1	-1	-1	$\cdots$	1		
Π_u	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

部分习题参考答案

第一章

1. 116.21 pm, 2. 112.8 pm 3. $2.047\times10^{11}\,s^{-1}$ 4. $3169\times10^{11}\,s^{-1}$ 5. 162.8 pm 6. HCl CH_3Cl 7. HF CO_2 8. $329.5\ N\cdot m^{-1}$ 9. $245.9\ N\cdot m^{-1}$ 10. $20478\ cm^{-1}$ 11. $20602\ cm^{-1}$ 13. (1) B_u (2) E 14. (1) E (2) B_1 16. (1) ${}^1\Sigma_g^+$、${}^1\Sigma_u^-$; (2) ${}^1\Sigma^+$、${}^1\Sigma^-$; (3) ${}^1\Sigma_g^+$、${}^1\Pi_g$ 17. 5.15 eV 5.20 eV 18. $2374.05\ cm^{-1}$, 6.087×10^{-3} 21. $1.83\times10^3\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$ 22. 97.5% 23. $8.10\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$; $1.59\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$ 24. 0.745 mg/L

第二章

6. $CH_3C_6H_4OCH_3$（邻位） 7. CH_3CH_2COOH 8. $C_6H_5-C\equiv CH$ 或 $C_6H_5-C\equiv CH$

9. $CH_3-C(=O)-NH_2$ 10. $CH_2=CH-CN$ 11. $C_6H_5-CH(CH_3)_2$

12. $H_3C-C_6H_4-CH_2CH_3$ 13. $(H_3C)_2CH-CHO$ 14. (A): (2) 二苯基乙炔; (B): (1) 1－辛烯; (C): (5) 乙酸正丁酯; (D): (4) 丁酰胺 (E): (3) 异丁胺; (F): (6) 苯甲醛; (G): (8) 间甲基苯甲酸; (H): (7) 4－羟基－4－甲基－2－戊酮

第三章

14. (1) 227 nm (2) 242 nm (3) 242 nm
15. (1) 308 nm (2) 237 nm (3) 303 nm
16. (1) 263 nm (2) 253 nm (3) 375 nm
17. (1) β－紫罗兰酮 (2) α－紫罗兰酮
18. (1) 与丙酮相似,在 270 nm 处有吸收 (2) 有共轭双键,在 400 nm 处有吸收
19. 吸附峰消失,因为在酸溶液中 N 原子上的电子会失去
20. 由于顺式有影响共轭,前者为反式,后者为顺式

第四章

4. ${}^1H$, ${}^{13}C$, ${}^{15}N$ 可以; ${}^2H$, ${}^{12}C$, ${}^{14}N$ 不可以

5. ^{1}H:300 MHz,500MHz

^{13}C:75.432 MHz, 125.721 MHz

7. 150 Hz,750 Hz,3650 Hz

8. $CH_3I < CH_3Br < CH_3Cl < CH_3F$

9.(1) 4.3,3.26,2.25,2.4;

(2) 4.23,6.53,5.42,5.6

10. $H_b > H_a$

12. 5 条,$C_{12}H_{14}O_4$ $CH_3CH_2OC(=O)-C_6H_4-C(=O)-OCH_2CH_3$ (编号: 5, 4, 5, 3, 2, 1)

13. $C_9H_{10}O_3$, $HO-C_6H_4-C(=O)-OCH_2CH_3$ (编号: 1; 5 4; 2 3; 6 7)

14. (吡咯-2-甲醛, N—H)

15. (H, O; H)

18. 谱线数目:4;谱线强度比:1:3:3:1

第 五 章

11. A: 7.68%; B: 13.8% 12. $M+2$; $M:M+2=100:4.4$ 13. 四连峰;$M:M+1:M+2:M+3=100:1.1:98:1.1$ 18. (b) 19. (b) 20. $CH_3-C(=O)-C(CH_3)_2-CH_3$

21. $CH_3-C(=O)-O-CH_2CH_3$

第 六 章

1. $A=B=246$ pm;$\widehat{ab}=120°$;2 个 C 原子; 3 个 C—C 键

2. (326);(111);$(12\bar{2})$

3. $N/2, N, N/3$;(213)

5. 平面点阵指标越简单,点阵点面密度越大,面间距也越大。

6. 各晶面距离分别为 540 pm, 381.8 pm, 311.8 pm, 144.3 pm ;点阵面密度分别 3.429×10^{-6} pm^{-2},2.424×10^{-6} pm^{-2},1.98×10^{-6} pm^{-2}, 9.164×10^{-7} pm^{-2}

7. 各晶面距离分别为 220 pm, 139 pm, 136.7 pm, 9.43 pm; 点阵面密度分别为 2.066×10^{-5} pm^{-2},8.75×10^{-6} pm^{-2}, 4.79×10^{-6} pm^{-2}, 1.24×10^{-6} pm^{-2}

8. Ti—O 键长 = 201 pm

10. 修正为：$d_{hkl}=a/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$，其中 h,k,l 为晶胞中最靠近原点的各晶面在晶轴上的倒易截数。

11. $\underline{3}$ 的对称性，属三方晶系；1/4。

12. $a=1310$ pm，$b=2817$ pm，$c=2562$ pm

13. (1) 四方晶系，$a=b=567$ pm，$c=473$ pm，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，$n=2$

(2) $\theta_{112}=22°15'$；$\theta_{121}=20°11'$；$\theta_{211}=20°11'$

(3) $2L_{112}=7.764$ cm；$2L_{121}=7.045$ cm；$2L_{211}=7.045$ cm

14. $a=836$ pm；属立方面心型

15. (1) 立方面心点阵型式；(2) 359 pm；(3) 4 个

16. $F_{hkl}=4(f_{Na^+}+f_{Cl^-})$，$h,k,l$ 全奇；$F_{hkl}=4(f_{Na^+}-f_{Cl^-})$，$h,k,l$ 全偶；$F_{hkl}=0$，h,k,l 奇偶混杂。

17. $I_a=216\times\left[1+2\times\dfrac{\sin(RS)}{RS}+2\times\dfrac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS}+\dfrac{\sin(2RS)}{2RS}\right]$

18. 178 pm

19. 215 pm；108 pm；191 pm；64 pm

20. 687 pm

21. (1) 立方 P，337 pm；(2) 立方 I，390 pm

22. (100)，(110)，(200)

23. 0.214 cm

24. 38.9 pm；12.3 pm；6.15 pm

26. 9.10 cm，13.41 cm，17.30 cm，21.47 cm，27.69 cm

27. 立方 F、408.6 pm，10.52 g/cm^3

28. 线热膨胀系数为 3.197×10^{-3} T^{-1}

29. 0.406

30. $F_{h,k,l}=$

$$f[1+e^{i\pi(k+l)}+e^{i\pi(h+l)}+e^{i\pi(h+k)}+e^{i\pi(h+k+l)/2}+e^{i\pi(h+3k+3l)/2}+e^{i\pi(3h+k+3l)/2}+e^{i\pi(3h+3k+l)/2}]$$

第　七　章

1. 9.28 eV；11.95 eV

2. 16.69 eV 是 N_2 分子的 $1\pi_u$ 成键分子轨道，电离导致化学键削弱，力常数 k 减少，即波数减小。

3. (1) C_2H_5OH：C 峰数 2(1:1)、O 峰数 1；(2) CH_3OCH_3：C 峰数 1、O 峰数 1；

(3) CH_3COOCH_3：C 峰数 3(1:1:1)、O 峰数 2(1:1)；

(4) C_6H_5OH（苯酚）：C 峰数 4(1:2:2:1)、O 峰数 1

4. He(Ⅱ) $2a_1$：17.1 eV；$1t_1$：27.5 eV、26.1 eV

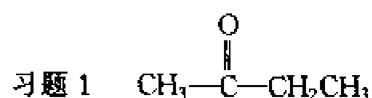
He(Ⅰ) $2a_1$：无峰；$1t_1$：8.6 eV、7.2 eV

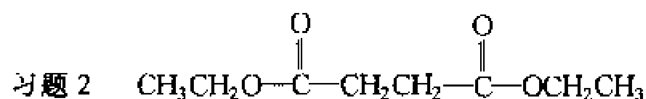
5. 属后者，其中接两个氧原子的 S 峰位 1038 eV，未接氧原子的 S 峰位 1034 eV.

6. $CF_3 \rightarrow 292$, $COO \rightarrow 289$, $CH_2 \rightarrow 286$, $CH_3 \rightarrow 285$

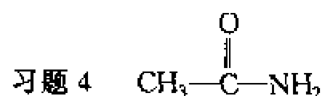
7. $2390\ cm^{-1} \longrightarrow 2\sigma_u$, $1810 cm^{-1} \rightarrow 1\pi_u$, $2150 cm^{-1} \longrightarrow 3\sigma_g$

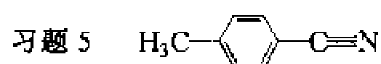
附 录 一

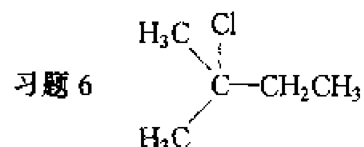
习题 1 

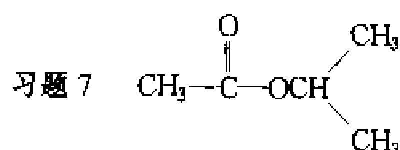
习题 2 

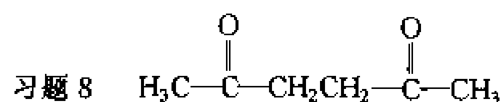
习题 3 

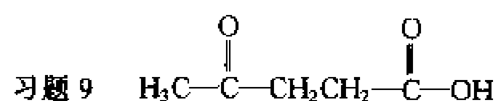
习题 4 

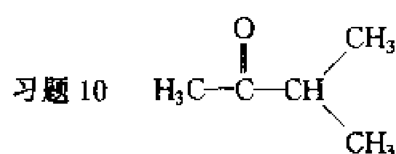
习题 5 

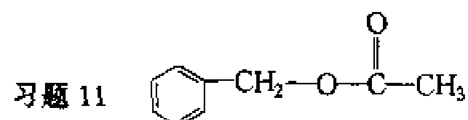
习题 6 

习题 7 

习题 8 

习题 9 

习题 10 

习题 11 

习题 12 